



УКРАЇНА

(19) UA (11) 59328 (13) U
(51) МПК (2011.01)
C07C 245/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ТРИАЗЕНІВ РЯДУ 9,10-АНТРАХІНОНУ

1

2

(21) u201012784

(22) 28.10.2010

(24) 10.05.2011

(46) 10.05.2011, Бюл.№ 9, 2011 р.

(72) МОКЛЯК МАРІЯ ГЕННАДІЇВНА, ЛУЧКЕВИЧ
ЄВГЕН РОМАНОВИЧ, САБАДАХ ОКСАНА ПЕТРІ-
ВНА, ТАРАС ТЕТЯНА МИКОЛАЇВНА, ЛУЦИШИН
ВІКТОР МИХАЙЛОВИЧ, ОЛЯНЮК ІГОР ВАСИ-
ЛЬОВИЧ

(73) ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІ-
ВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА

(57) 1. Спосіб отримання триазенів ряду 9,10-
антрахінону діазотуванням похідних аміноантрахі-

нону та N-азосполученням з аліфатичними та
ароматичними амінами, який **відрізняється** тим,
що діазотування проводять зворотним додаван-
ням гарячого розчину аміноантрахінону і натрію
нітриту в суміші апротонного полярного розчинни-
ка і безводного спирту в співвідношенні 10:0,5-2 до
розчину хлоридної та ацетатної кислот у співвід-
ношенні 2:0,5-1 за температури 35-50 °С.

2. Спосіб отримання триазенів ряду 9,10-
антрахінону за п. 1, який **відрізняється** тим, що
реакцію N-азосполучення аліфатичних та аро-
матичних амінів проводять у присутності гідроксидів
лужних металів за температури 40-60 °С.

Корисна модель відноситься до області орга-
нічної хімії, а саме, до способу отримання триазе-
нів ряду 9,10-антрахінону, які можуть бути викори-
стані як потенційно біологічно активні сполуки,
котрі володіють протипухлинною активністю з ан-
тинеопластичною дією.

Як відомо з літературних джерел метод отри-
мання триазенів включає стадії діазотування аро-
матичних амінів та реакцію N-азосполучення з
аліфатичними та ароматичними амінами.

Відомий метод діазотування заміщених аміно-
антрахінонів переосадженням аміну в концентро-
ваній сульфатній кислоті та діазотування дрібно-
дисперсної суспензії на холоді водним розчином
натрій нітриту. Похідні діазоантрахінону сильно
розбавлених розчинів виділяють у вигляді тетра-
флуороборатів. Речовина містить 9 % непродіазо-
тований 1-аміноантрахінону, а вихід технічного
діазоантрахінону складає 88,7 % від теоретичного
[Методы получения химических реактивов и пре-
паратов (ИРЕА). Выпуск № 1 «Москва-1960» 1-
антрахинонфосфоновая кислота и ее натриевая и
аммонийная соли]. Технічні тетрафлуороборати
діазоантрахінонів перекристалізують зі стократ-
ної кількості киплячої води. Отриманий тетрафлу-
ороборат діазоантрахінону можна використовова-
ти для синтезу триазенів ряду 9,10-антрахінону.

Недоліками даного методу є:

необхідність переосадження вихідного аміноа-
нтрахінону з великої кількості концентрованої су-
льфатної кислоти;

низька масова частка основного продукту;

необхідність проведення додаткової перекрис-
талізації технічного продукту;

вихід кінцевого продукту не перевищує 70 %.

Відомий метод діазотування аміноантрахінонів
переосадженням з концентрованої сульфатної
кислоти, виділення розбавленням реакційної маси
водою, фільтруванням та промивкою дрібнодис-
персних амінів. Пасту амінів надалі діазотували в
концентрованій хлоридній кислоті натрій нітритом
за відомими методами. Отриману суспензію хло-
риду діазоантрахінону можна використовувати для
отримання триазенів [Методы получения химичес-
ких реактивов и препаратов. Выпуск 3. Труды
ИРЕА. М.: Госхимиздат - 1961. С. 5-7].

Недоліками цього методу є:

низька ефективність стадії перекристалізації в
концентрованій сульфатній кислоті;

низька масова частка хлориду діазоантрахіно-
ну;

низький вихід кінцевого продукту.

Відомий метод отримання азопігментів діазо-
туванням водонерозчинних ароматичних амінів у
безводних диполярних апротонних розчинниках зі
stechiometricною кількістю нітрозилсульфатної
кислоти чи нітрозилхлориду з наступним С-
азосполученням. Цільовий продукт виділяють роз-
бавленням піридином, фільтруванням, промивкою
розчинником та гарячою водою. Виходи продуктів
складають 68-94 %. Отримують азопігмент з висо-
кою дисперсністю та масовою часткою органічних
продуктів [Патент США № 4,182,708, кл.

(13) U

(11) 59328

(19) UA

C09B29/20, C09B29/32, C09B29/36,
C09B29/38, 1980].

Недоліками даного методу є:

використання великої кількості органічних розчинників так, як реакцію проводять у розбавлених розчинах;

необхідність утилізації фільтратів і промивних вод, які містять ароматичні аміни;

кінцевий продукт є сумішшю азосполук різної будови.

Найближчим аналогом є спосіб отримання триазенів ряду 9,10-антрахінону, який проводять методом діазотування похідних аміноантрахінону з метою отримання тетрафлуороборату діазоантрахінону в диметилформамід (ДМФА), який далі ретельно висушують, та N-азосполученням з еквімолярною кількістю аліфатичного або ароматичного амінів. Реакційну масу розбавляють холодною водою, осад триазену відфільтровують, промивають водою та спиртом. Отримані сполуки перекристалізують з піридину і бензену. Виходи реакції становлять 82-89% [Н.А. Булакова, Л.М. Горностаев, В.Т. Сакилиди. Синтез и структура некоторых триазенов ряда 9,10-антрахинона //Журн. орг. химии. - 2000. - Т. 36, Вып. 10, С. 1519-1520].

Недоліками даного методу є:

необхідність додаткової стадії осушки тетрафлуороборату, що супроводжується розкладом діазосполуки;

низька чистота кінцевого продукту так, як при виділенні розбавленням водою розчину ДМФА поряд із цільовим продуктом в осад випадає велика кількість органічних домішок;

метод використовується тільки для отримання триазенів з ароматичними амінами.

В основу корисної моделі поставлена мета збільшити вихід масової частки основного продукту та зменшити кількість органічних розчинників.

Поставлена технічна задача досягається тим, що діазотування проводять зворотнім методом додавання гарячого розчину аміноантрахінону і натрій нітриту в суміші апротонного полярного розчинника і безводного спирту в співвідношенні 10 : 0,5-2 до розчину хлоридної та ацетатної кислот у співвідношенні 2 : 0,5-1 і температури 35-50 °С, реакцію N-азосполучення аліфатичних та ароматичних амінів проводять у присутності гідроксидів лужних металів за температури 40-60 °С. Триазен фільтрують, промивають та сушать.

Запропонована технічна задача пояснюється прикладами конкретного використання способу.

Приклади конкретного використання

Приклад 1. Отримання 1-[(1Z)-3,3-біс(2-гідроксіетил)триаз-1-ен-1-іл]антрацен-9,10-діон.

5 г 1-аміноантрахінону і 1,4 г натрій нітриту розчиняють у суміші ДМФА (10 мл) та ізопропілового спирту (2 мл), нагрівають і розмішують до повного розчинення. Отриманий розчин вводять під поверхню розчину, який містить 25 %-ий розчин HCl (11,7 мл) і CH₃COOH (1,1 мл) за температури 40 °С. Суспензію діазоантрахінону приливають до водного розчину діетаноламіну, який містить NaOH (0,8 г). Осад відфільтровують, промивають та висушують. Вихід основного продукту 95 %.

Приклад 2. Отримання 1-[(1Z)-3-фенілтриаз-1-ен-1-іл]антрацен-9,10-діон.

4,8 г 2-аміноантрахінону і 1,4 г натрій нітриту розчиняють у суміші ДМФА (10 мл) та метилового спирту (1,8 мл), нагрівають і розмішують до повного розчинення. Отриманий розчин вводять під поверхню розчину, який містить 25 %-ий розчин HCl (9 мл) і CH₃COOH (2 мл) за температури 45 °С. Суспензію діазоантрахінону приливають до водного розчину аніліну, який містить NaOH (1,5 г). Осад відфільтровують, промивають та висушують. Вихід основного продукту 93 %.

Приклад 3. Отримання 1-[(2Z)-3-(9,10-діоксо-9,10-дигідроантрацен-1-іл)триаз-1-ен-1-іл]бензойна кислота.

5,2 г 1-аміноантрахінону і 1,4 г натрій нітриту розчиняють у суміші ДМФА (10 мл) і N-метилпіролідону (1,9 мл), нагрівають і розмішують до повного розчинення. Отриманий розчин вводять під поверхню розчину, який містить 25 %-ий розчин HCl (10 мл) і CH₃COOH (2 мл) за температури 35 °С. Суспензію діазоантрахінону приливають до водного розчину n-амінобензойної кислоти, який містить NaOH (1,8 г). Осад відфільтровують, промивають та висушують. Вихід основного продукту 89 %.

Приклад 4. Отримання 1-[(1Z)-3-(морфолін-4-іл)триаз-1-ен-1-іл]антрацен-9,10-діон.

5 г 1-аміноантрахінону і 1,4 г натрій нітриту розчиняють у суміші ДМФА (10 мл) та бутилового спирту (1,2 мл), нагрівають і розмішують до повного розчинення. Отриманий розчин вводять під поверхню розчину, який містить 25 %-ий розчин HCl (11 мл) і CH₃COOH (0,5 мл) за температури 50 °С. Суспензію діазоантрахінону приливають до водного розчину морфоліну, який містить NaOH (0,95 г). Осад відфільтровують, промивають та висушують. Вихід основного продукту 97 %.

Приклад 5. Отримання 1-бромо-4-[(1Z)-3-фенілтриаз-1-ен-1-іл]антрацен-9,10-діон.

6 г 1-аміно-4-бромантрахінону і 1,1 г натрій нітриту розчиняють у суміші ДМФА (10 мл) та бутилового спирту (1,5 мл), нагрівають і розмішують до повного розчинення. Отриманий розчин вводять під поверхню розчину, який містить 25 %-ий розчин HCl (10 мл) і CH₃COOH (0,9 мл) за температури 40 °С. Суспензію діазоантрахінону приливають до водного розчину аніліну, який містить NaOH (2 г). Осад відфільтровують, промивають та висушують. Вихід основного продукту 90 %.

Приклад 6. Отримання 1-[(1Z)-3,3-біс(2-гідроксіетил)триаз-1-ен-1-іл]-4-бромантрацен-9,10-діон.

6 г 1-аміно-4-бромантрахінону і 1,3 г натрій нітриту розчиняють у суміші ДМФА (10 мл) та N-метилпіролідону (1 мл), нагрівають і розмішують до повного розчинення. Отриманий розчин вводять під поверхню розчину, який містить 25 %-ий розчин HCl (12 мл) і CH₃COOH (1,7 мл) за температури 45 °С. Суспензію діазоантрахінону приливають до водного розчину діетаноламіну, який містить NaOH (0,7 г). Осад відфільтровують, промивають та висушують. Вихід основного продукту 97 %.

Приклад 7. Отримання 4-[(2Z)-3-(4-бром-9,10-діоксо-9,10-дигідроантрацен-1-іл)триаз-2-ен-1-іл]бензойна кислота.

5,5 г 1-аміно-4-бромантрахінону і 2,7 г натрій нітриту розчиняють у суміші ДМФА (10 мл) та ізопропілового спирту (1,5 мл), нагрівають і розмішують до повного розчинення. Отриманий розчин вводять під поверхню розчину, який містить 25 %-ий розчин HCl (12 мл) і CH₃COOH (1,7 мл) за температури 50 °С. Суспензію діазоантрахінону приливають до водного розчину п-амінобензойної кислоти, який містить NaOH (0,9 г). Осад відфільтровують, промивають та висушують. Вихід основного продукту 92 %.

Приклад 8. Отримання 2-хлоро-1-[(1Z)-3-(мозолін-4-іл)триаз-1-ен-1-іл]антрацен-9,10-діон.

5 г 1-аміно-2-хлороантрахінону і 1,3 г натрій нітриту розчиняють у суміші ДМФА (10 мл) та ізопропілового спирту (2 мл), нагрівають і розмішують до повного розчинення. Отриманий розчин вводять під поверхню розчину, який містить 25 %-ий розчин HCl (11,4 мл) і CH₃COOH (1,2 мл) за температури 35 °С. Суспензію діазоантрахінону приливають до водного розчину діетаноламіну, який містить NaOH (0,8 г). Осад відфільтровують, промивають та висушують. Вихід основного продукту 95 %.