

М. В. Стасевич, В. І. Зварич, В. В. Лунін, В. П. Новіков, М. В. Вовк*

Національний університет «Львівська політехніка»

79013, м. Львів-13, вул. С. Бандери, 12. E-mail: vnovikov@polynet.lviv.ua

*Інститут органічної хімії Національної академії наук України

Синтетичний потенціал та біологічна дія 1(2)-аміно-9,10-антрацендіонів і їх функціональних похідних

Систематизовані дані літературних джерел щодо методів структурної модифікації похідних 1(2)-аміно-9,10-антрацендіонів алкільними, арильними, ацильними, сульфуро- та нітрогеновмісними ациклическими і гетероциклическими конденсованими та неконденсованими фрагментами, проаналізовані результати експериментальних досліджень біологічної активності даного класу сполук. Висвітлені умови алкілювання та арилювання аміногрупи аміно-9,10-антрацендіонів. Проаналізовані методи ацилфункціоналізації аміно-антрацендіонів та показано використання біфункціональних хлороангідридів в отриманні різноманітних ациклических та гетероциклических похідних. Розкрито синтетичний потенціал реакції дедіазонування в одержанні широкого класу похідних. Велика увага приділена отриманню гетероциклических анелюваних (імідазольних, оксазольних, тiazольних, азинових, фенотіазинових, піразольних, фенантролінових, хінолінових) та неанелюваних (тріазенових, фуранових, піранових, акридинових, тiофенових, пірольних, триазинових, хіноксалінових, тiazольних) похідних. Окрім цього висвітлено модифікацію аміногрупи за допомогою арилізо(тіо)ціанатів та продемонстровано використання бензоілізотіоціанатів у синтезі тiazольних, триазольних та тетразольних похідних. Показано, що сполуки розглянутого типу відзначаються різними типами біологічної активності. Зокрема, для них характерна протипухлинна, противірусна, антимікробна, протигрибкова, антиоксидантна, антитромботична дія.

Ключові слова: 1(2)-аміно-9,10-антрацендіони; структурна модифікація; біологічна активність

M. V. Stasevych, V. I. Zvarych, V. V. Lunin, V. P. Novikov, M. V. Vovk

The synthetic potential and the biological action of 1(2)-amino-9,10-anthracenediones and their functional derivatives

The review has systematized the literature data of the structural modification methods for 1(2)-amino-9,10-anthracenedione derivatives with alkyl, aryl, acyl, sulfur- and nitrogen-containing acyclic and heterocyclic condensed and non-condensing fragments; the results of the experimental studies of the biological activity of this class of compounds have been analyzed. The conditions of alkylation and arylation of the amino group of amino-9,10-anthracenediones are presented. The methods of acylfunctionalization of aminoanthracenediones have been analyzed. The use of bifunctional chloroanhydrides in obtaining various acyclic and heterocyclic derivatives has been shown. The synthetic potential of the dediazonation reaction has been discovered in production of a wide class of derivatives. Much attention has been paid to production of heterocyclic annelated (imidazole, oxazole, thiazole, azine, phenothiazine, pyrazole, phenanthroline, quinoline) and nonannelated (triazene, furane, pyridine, acridine, thiophene, pyrrolytic, triazine, quinoxaline, thiazole) derivatives. In addition, the modification of the amino group has been clarified using aryliso(thio)cyanates, and the use of benzoyl isothiocyanates in the synthesis of thiazole, triazole and tetrazole derivatives has been demonstrated. The review shows that compounds of this type have different types of the biological activity. In particular, they are characterized by the antitumor, antiviral, antimicrobial, antifungal, antioxidant, antithrombotic activities.

Key words: 1(2)-amino-9,10-anthracenediones; structural modification; biological activity

М. В. Стасевич, В. І. Зварич, В. В. Лунін, В. П. Новіков, М. В. Вовк

Синтетический потенциал и биологическое действие 1(2)-амино-9,10-антрацендионов и их функциональных производных

Систематизированы данные литературных источников по методам структурной модификации производных 1(2)-амино-9,10-антрацендионов алкильными, арильными, ацильными, серо- и азотсодержащими ациклическими и гетероциклическими конденсованными и неконденсованными фрагментами, проанализированы результаты экспериментальных исследований биологической активности данного класса соединений. Представлены условия алкилирования и арилирования аминогруппы амино-9,10-антрацендионов. Проанализированы методы ацилфункционализации аминоантрацендионов и показано использование бифункциональных хлороангидридов в получении различных ациклических и гетероциклических производных. Раскрыт синтетический потенциал реакции дедиазонирования в получении широкого класса производных. Большое внимание уделено получению гетероциклических анелированных (имидазольных, оксазольных, тiazольных, азиновых, фенотиазиновых, пиразольных, фенантролиновых, хинолиновых) и неанелированных (тріазеновых, фурановых, пірановых, акридиновых, тiофеновых, пірольных, триазиновых, хіноксалінових, тiazольных) производных. Кроме того, высветлена модификация аминогруппы с помощью арилізо(тіо)ціанатів и продемонстрировано использование бензоілізотіоціанатів в синтезе тiazольных, триазольных и тетразольных производных. В обзоре показано, что соединения рассматриваемого типа характеризуются различными типами биологической активности. В частности, для них характерно противоопухолевое, противовирусное, антимикробное, противогрибковое, антиоксидантное, антитромботическое действие.

Ключевые слова: аміно-9,10-антрацендіони; структурная модификация; биологическая активность

На теперішній час одним із найважливіших завдань органічної хімії є синтез нових біологічно активних сполук і дослідження взаємозв'язку їх будови, реакційної здатності та біологічної дії. Це викликано необхідністю створення нових ефективних лікарських препаратів. Перспективними в цьому плані є похідні 9,10-антрацендіону, які характеризуються широким спектром цінних властивостей [1, 2], серед яких особлива роль належить амінозаміщеним 9,10-антрацендіонам. Аміно-9,10-антрацендіони, головним чином 1(2)-аміно- та 1,4(1,5)-діаміно-9,10-антрацендіони, є ключовими попередниками для практично усіх класів антрахінонових барвників [1, 2] та знайшли своє застосування як біологічно активні сполуки [2]. Завдяки акцепторному впливу 9,10-антрацендіонового кільця їх амінопохідні є слабшими основами у порівнянні з ароматичними амінами. Для 1-аміно-9,10-антрацендіону і його 1-N-монозаміщених похідних характерним є наявність сильного внутрішньомолекулярного водневого зв'язку між атомами гідрогену аміногрупи і кисню карбонільної групи, що спричиняє знижену основність 1-аміно-9,10-антрацендіону в порівнянні з 2-аміно-9,10-антрацендіоном [3, 4].

Важливе значення має модифікація аміногрупи, що включає процеси алкілювання, арилювання, ацилювання та гідроліз ациламіно-9,10-антрацендіонів. Вибір методу одержання похідних аміно-9,10-антрацендіонів залежить від положення і типу амінофункції, а також від природи вихідних реагентів. У більшості випадків присутність аміногрупи ускладнює введення інших замісників в ароматичне кільце. Визначення положення заміщення залежить від реакційних умов, типу і положення аміногрупи, а також вже наявного замісника у 9,10-антрацендіоновою ядрі.

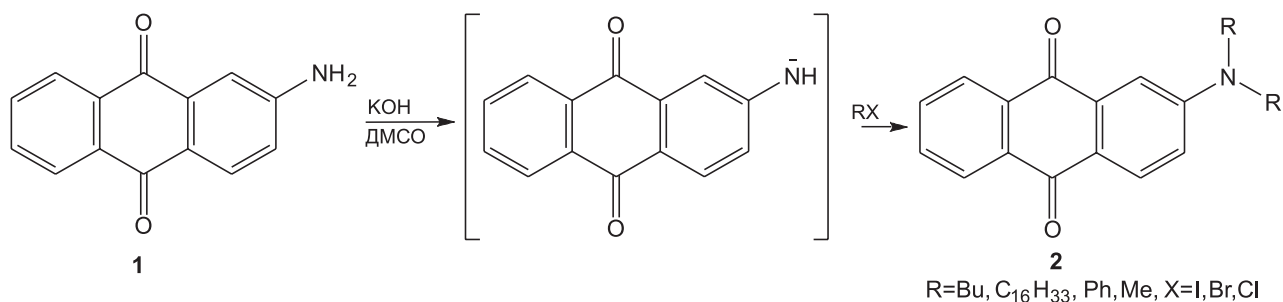


Схема 1

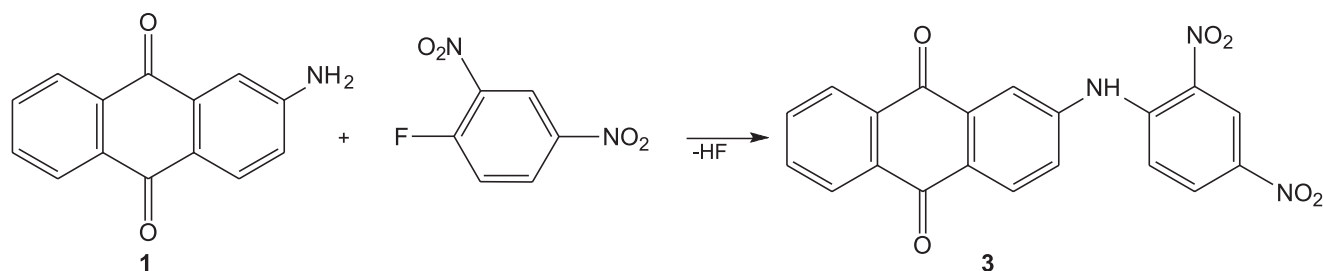


Схема 2

Широкий спектр біологічної активності похідних аміноантрацендіонів вказує на актуальність пошуку нових субстанцій з корисною фармакологічною дією серед представників цього сімейства органічних сполук.

1. Структурна модифікація 1(2)-аміно-9,10-антрацендіонів

1.1. Алкілювання та арилювання аміно-9,10-антрацендіонів

Синтез алкіламіно-9,10-антрацендіонів алкілюванням відповідних аміно-9,10-антрацендіонів зазвичай здійснюється за допомогою диметилсульфату [5], алкілгалогенідів [5,6], естерів толуенсульфонової кислоти [7], алкоксидів фосфору та триалкілфосфітів [8]. Також описано метилювання аміно-9,10-антрацендіонів метанолом у середовищі сульфатної кислоти [9]. При використанні аміногідрокси- або діаміно-9,10-антрацендіонів процес алкілювання приводить до суміші продуктів, які є цікавими для хімії барвників [10]. Взаємодія 2-аміно-9,10-антрацендіону з 1-хлоро-2,3-епоксипропаном в ацетатній кислоті приводить до утворення 2-(3-хлоро-2-гідроксипропіламіно)-9,10-антрацендіону [11].

У роботах [12, 13] було встановлено, що іон, генерований із 2-аміно-9,10-антрацендіону, при взаємодії із надлишком таких алкілгалогенідів як 1-йодобутан, 1-бромгексадекан, бензилхлорид та метилйодид приводить до 2-діалкіламіно-9,10-антрацендіонів 2 з високими виходами (схема 1).

Взаємодія 2-аміно-9,10-антрацендіону з ацетофеноном у діетиловому етері в присутності BF₃ дає відповідну аміноалкільну похідну 9,10-антрацендіону [14].

Для одержання простих арил-9,10-антрацендіонів (схема 2) використовувалась реакція ари-

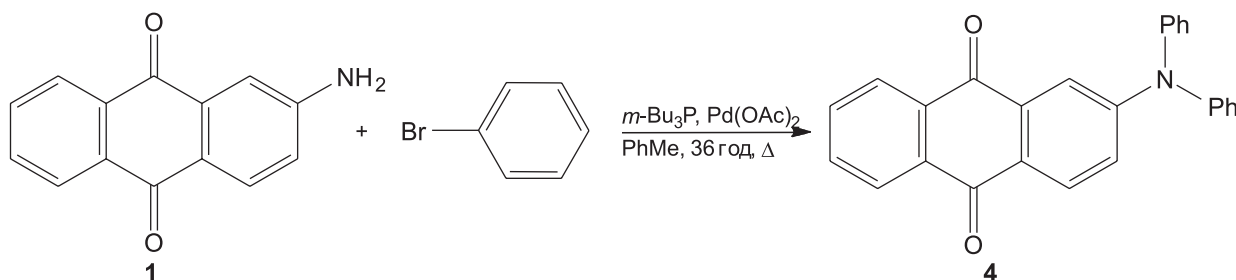


Схема 3

лювання аміно-9,10-антрацендіонів хлоробенzenом або хлоронафталеном. 1-Флуоро-2,4-динітробензен за рахунок наявності в його молекулі двох електронегативних груп реагує з 2-аміно-9,10-антрацендіоном **1** із утворенням динітрофеніленаміноантрацендіону **3** [15].

Алкилювання 1,4-діаміно-9,10-антрацендіону алкілгалогенідами широко використовується в синтезі сполук із протипухлинною активністю, зокрема таких відомих препаратів як аметантрон, мітоксантрон, алкемікс, боноксантрон [16].

Арилювання виявилось ефективним для одержання діантрацендіоноламінів та споріднених сполук, які класифікуються як терантриміди, наприклад, діантримід – 1,10-діантрацендіоноламін [10]. Для цього аміно-9,10-антрацендіони вводились у реакцію із хлоро- або нітро-9,10-антрацендіонами [17] у таких висококиплячих розчинниках як нафтаген або нітробензен у присутності купруму та його солей. Pd-Каталізованим арилюванням 2-аміно-9,10-антрацендіону **1** бромбенzenом у присутності $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ та $(m\text{-Bu})_3\text{P}$ в киплячому толуені (схема 3) отримали дифеніламінопохідну **4** [18].

1.2. Ацилювання аміно-9,10-антрацендіонів

Ацилювання амінів належить до одного з найпоширеніших методів їх структурної модифікації і широко використовується в органічному синтезі та медичній хімії. В процесах ацилфункціоналізації амінів найбільшого поширення набули методи ацетилювання [19], трифлуороацетилювання [20] та формілювання [21-23], в яких як ацилюючі реагенти найчастіше використовуються відповідно ангідрид та хлороангідрид ацетатної кис-

лоти в присутності високотоксичних і недешевих каталізаторів [24-27], трифлуороацетатний ангідрид та високоелектрофільні похідні трифлуороацетатної кислоти [28-31], а також комплекси форміатної кислоти із карбодіімідами [32, 33] або кислотами Льюїса [34]. В останні роки предметом підвищеної уваги дослідників стали *N*-ациламіно-9,10-антрацендіони, що, зокрема, обумовлено ідентифікацією 1-ацетаміно-9,10-антрацендіону як нового метаболіту мутагенезу 1-аміноантрацену [35]. Досить важливим також є і використання 2-трифлуороацетамідо-9,10-антрацендіону в ролі селективного колориметричного сенсора для ціанід-аніону у водному середовищі [36]. Для синтезу вказаних *N*-ациламіно-9,10-антрацендіонів застосовують ацетатний [35, 37, 38] та трифлуороацетатний [36] ангідриди, а також ацетилхлорид [39].

У залежності від положення аміногрупи і природи хлороангідриду діаміно-9,10-антрацендіони також можуть ацилюватись лише по одній аміногрупі. Так, ацилювання 1,4-діаміно-9,10-антрацендіону **5** (схема 4) бензоїлхлоридом з 90 %-вим виходом приводить до монозаміщеної ацильованої похідної **7**, а у випадку 1,5-діаміно-9,10-антрацендіону **6** з 60 %-вим виходом одержують моноацильовану похідну **8** [10].

Автори роботи [40] запропонували підхід до синтезу низки *N*-ацильованих аміно-9,10-антрахінонів, який ґрунтується на використанні нової ацилюючої системи – сильна органічна кислота-тіоціанат амонію, що дозволило також одержати бісацільовані похідні.

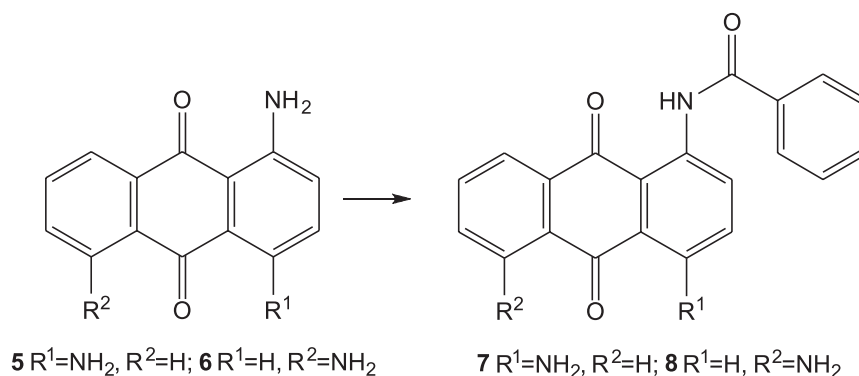


Схема 4

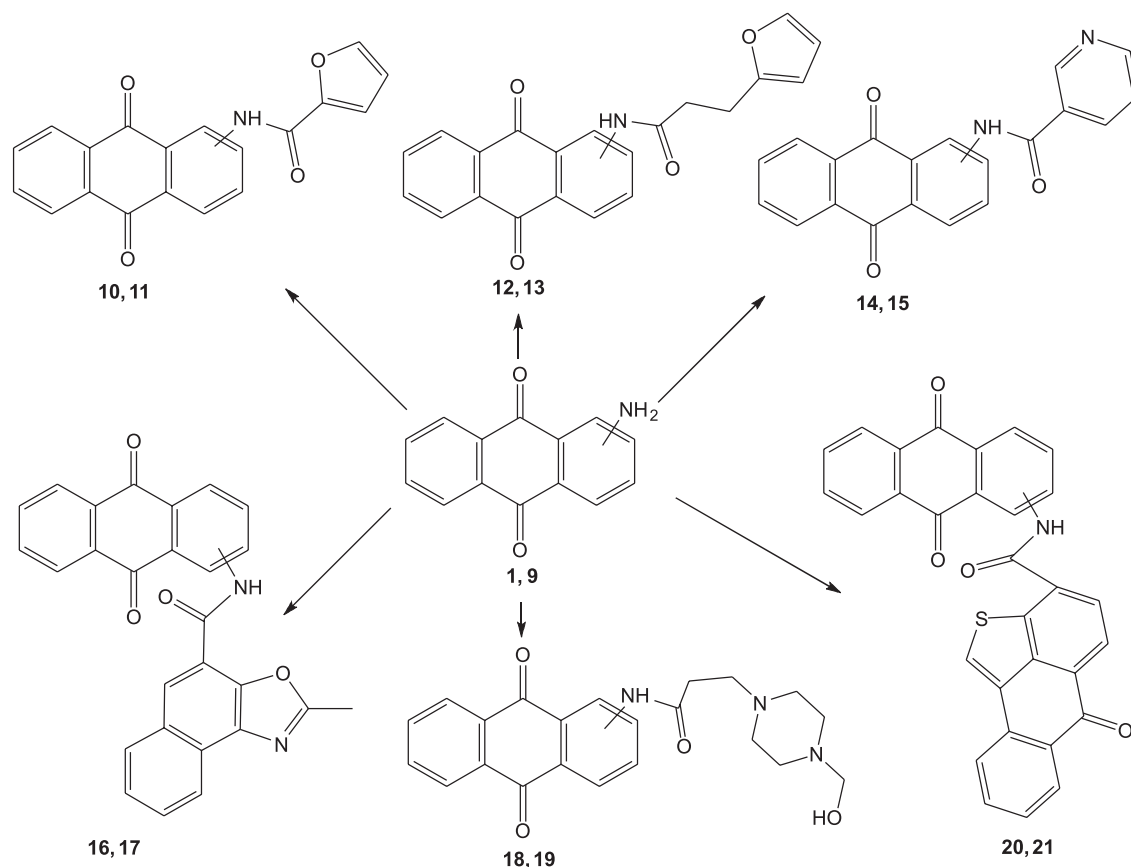


Схема 5

Реакція ацилювання аміногрупи сполуки **1** та 1-аміно-9,10-антрацендіону **9** різними хлороангідридами (схема 5) використана для синтезу різноманітних похідних із циклічними фрагментами **10-21** [41-46].

Модифікація аміно-9,10-антрацендіонів функціоналізованими хлороангідридами дозволяє синтезувати нові поліфункціональні сполуки із антрацендіоновим фрагментом [47] (див. п. 1.4). Зокрема у роботі [48] наведений синтез похідних **23** з α -, β - та γ -амінокислотним фрагментами на основі 2-хлоро-N-(9,10-діоксо-9,10-дигідроантрацен-1-іл)ацетаміду **22** (схема 6).

1.3. Дедіазоніювання аміно-9,10-антрацендіонів

Оскільки реакція заміщення аміногрупи не характерна для аміно-9,10-антрацендіонів, одним із важливих їх перетворень є діазотування в кислому середовищі до відповідних солей діазонію,

на основі яких отримані різноманітні типи похідних **24-30** (схема 7) [1]. Серед них на особливу увагу заслуговують азопохідні 9,10-антрацендіону **27**, які широко використовуються як барвники [10]. Разом з тим нещодавні дослідження показали, що реакція дедіазоніювання є привабливою для одержання в умовах «зеленого» синтезу дитіокарбаматів **29** [49] та гідразонів **30** [50].

1.4. Модифікація аміно-9,10-антрацендіонів гетероциклічними конденсованими та неконденсованими фрагментами

9,10-Антрацендіонові структури з гетероциклічними конденсованими кільцями є важливими компонентами багатьох пігментів, а також дисперсних і кубових барвників. Фталоїлкарбазоли, особливо такі антримідкарбазоли як **31**, на теперішній час є практично важливим типом сполук [10]. Інші гетероциклічні системи також знайшли

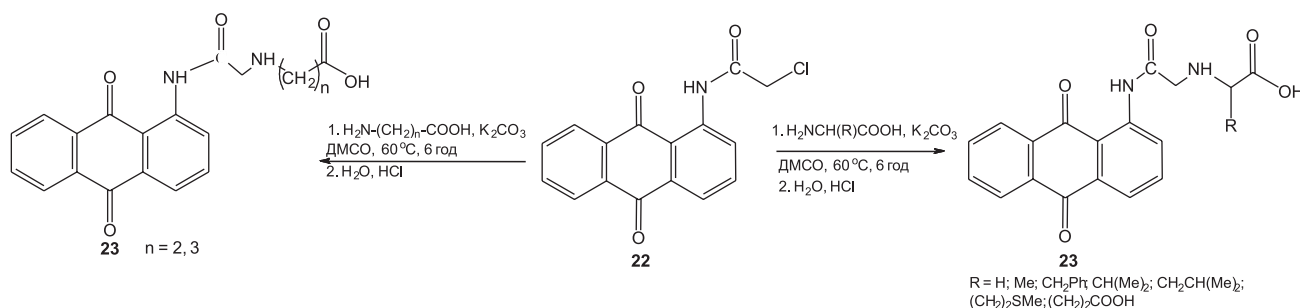


Схема 6

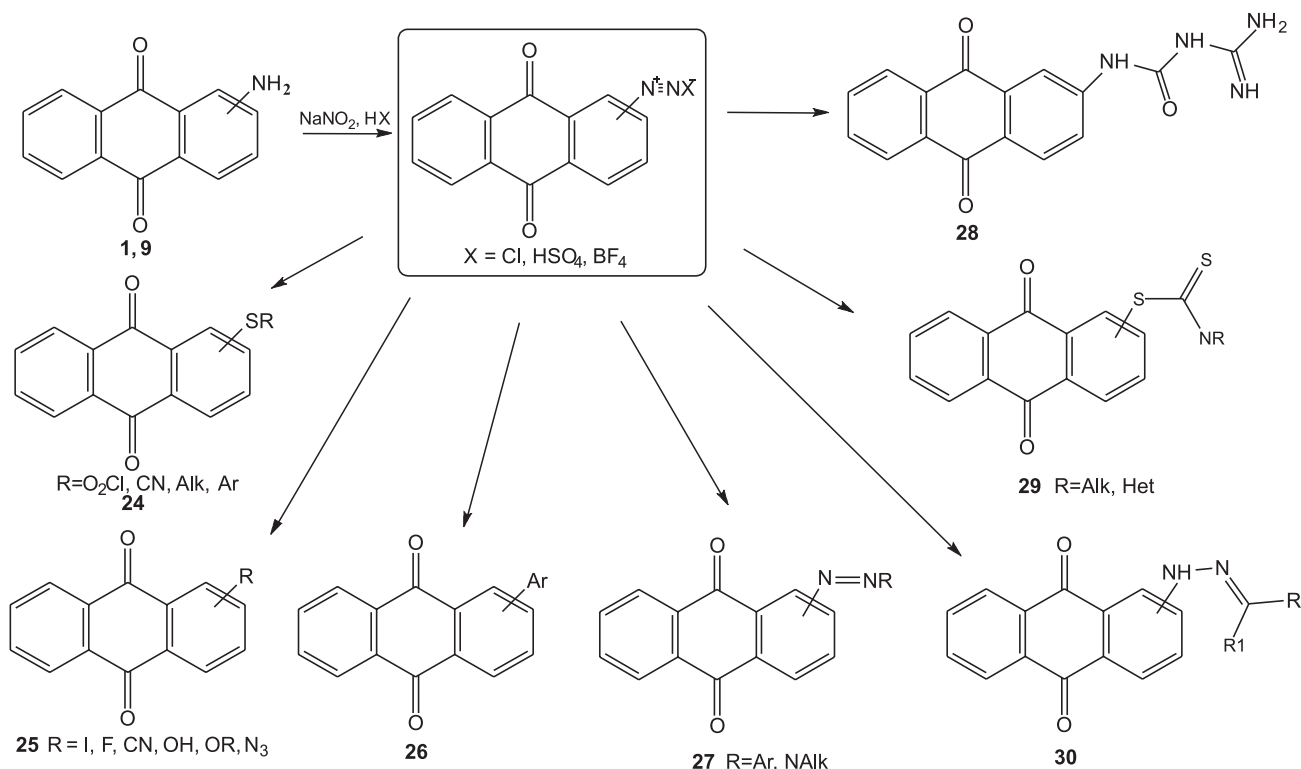


Схема 7

промислове використання, зокрема, імідазольні, оксазольні та тіазольні похідні **32**; фталоїлакридини **33**; азинові похідні 9,10-антрацендіону (індатрон **34**) [10] (схема 8).

9,10-Антрацендіони з конденсованими імідазольними **36** [51], оксазольними **37** [52] або тіазольними **38** [53] ядрами одержують внутрішньомолекулярною циклізацією 2-ароїламіно-9,10-антрацендіонів **35**, які додатково містять аміно-, гідрокси- або меркаптогрупи у положеннях 1 або 3 (схема 9).

Оксазольні **37** та тіазольні **38** похідні 9,10-антрацендіону одержують також із 2-гідрокси(2-галогено)-3-аміно-9,10-антрацендіонів і 1-нітро(1-

аміно)-9,10-антрацендіон-2-карбонових кислот або 1-аміно-4-нітро-9,10-антрацендіон-2-карбонової кислоти [54].

У той час як похідні оксазолу добувають прямим ацилюванням 3-аміно-2-гідрокси-9,10-антрацендіону з подальшим формуванням гетероциклу у присутності сульфатної кислоти [55], синтез тіазолів відбувається через стадію ацилювання 2-аміно-3-хлоро-9,10-антрацендіону і подальшого заміщення атома хлору на меркаптогрупу сульфідом натрію з одночасним відновленням аміногрупи у положенні 1 [10].

Із 1-ариламіно-9,10-антрацендіонів **39** прости-

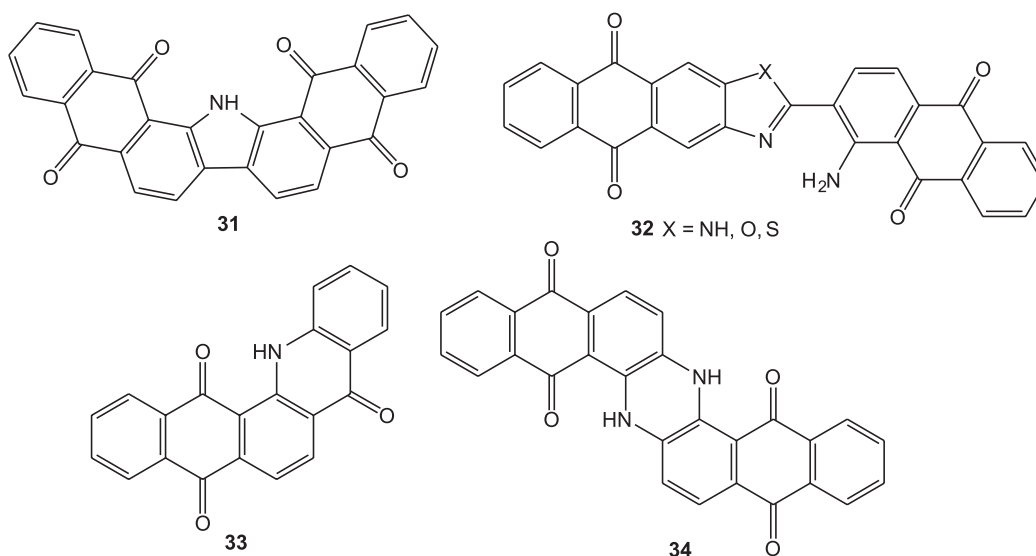


Схема 8

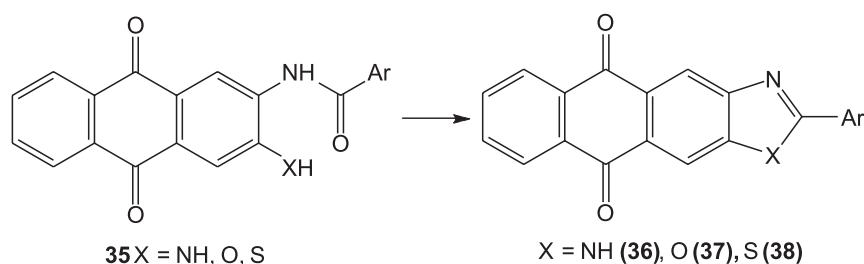


Схема 9

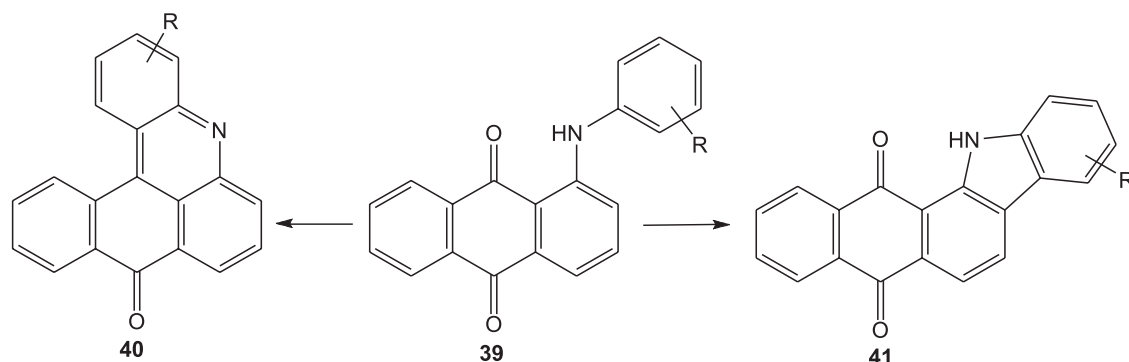


Схема 10

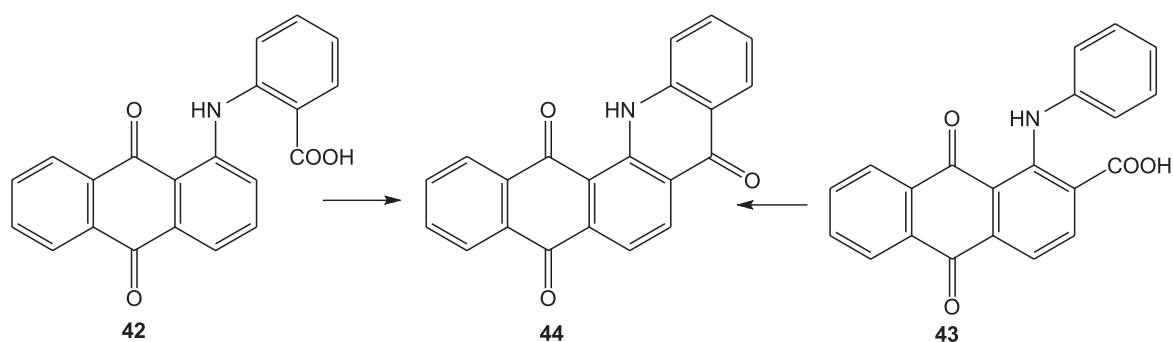


Схема 11

рамідонові **40** або карбазольні **41** системи (схема 10) [56].

3,4-Фталоїлакридон **44** отримують із 1-арил-аміно-*o*-карбонових кислот **42** або **43** в умовах кислотного-каталізованої циклізації, використовуючи сульфатну кислоту, олеум, хлоро- або флуоросульфонову кислоту, поліфосфатну кислоту, AlCl_3 та у деяких випадках фосген, ацетилхлорид, оксихлорид фосфору (схема 11) [57].

9,10-Антрацендіонові похідні з феназиновим фрагментом – індатрони **46** добувають димеризацією аміно-9,10-антрацендіонів **1**, **9** в умовах лужного сплавлення [58] або конденсацією 1-аміно-2-галогено-9,10-антрацендіонів **45** у висококиплячих розчинниках у присутності купруму або його солей (схема 12) [59].

1-Ацетиламіно-9,10-антрацендіон **47** зазвичай перетворюють на антрапіридон **48** при взаємодії

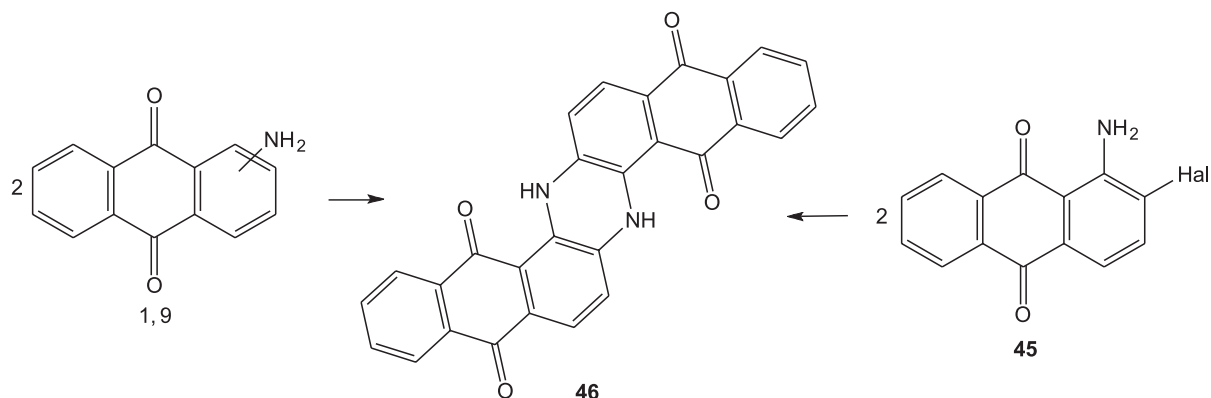


Схема 12

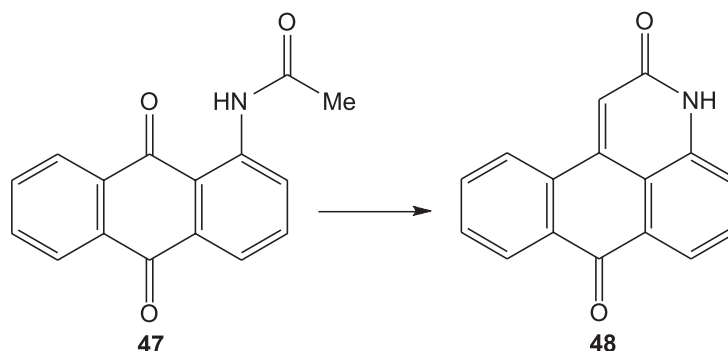


Схема 13

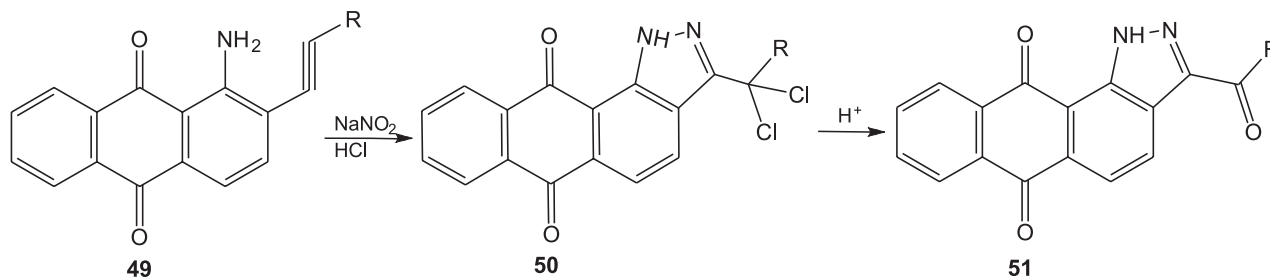


Схема 14

з лужними реагентами [60] або при нагріванні [61], яке супроводжується дегідратацією (схема 13).

Ацетилювання і подальше замикання кільця також можуть бути проведені шляхом нагрівання аміно-9,10-антрацендіонів із ацетангідридом у присутності ацетатів лужних металів [62].

Автори [63] описали піразольні похідні **50** та **51** на основі аміно-9,10-антрацендіонів типу **49** (схема 14).

У роботі [64] показано, що при взаємодії 1-аміно-9,10-антрацендіону **1** з формальдегідом відбувається утворення іміну, який при подальшій циклізації з циклопентадієном дає продукт приєднання **52** (схема 15). 2-Аміно-, 1,4-діаміно- та 1,5-діаміно-9,10-антрацендіони в аналогічних умовах

утворюють відповідні продукти циклоприєднання, а заміна циклопентадієну на стирен приводить до фенантролінової похідної **53** (схема 15).

У вказаній праці [64] також наводиться синтез поліциклічної 9,10-антрацендіонової похідної **54** за допомогою реакції *aza*-Дільса-Альдера 1-аміно-9,10-антрацендіону **1** із формальдегідом і 1-фенілциклогексаном (схема 16).

Використання 3,7-диметил-6-октеналю або 0-заміщених саліцилових альдегідів при наявності як каталізатора трифенілфосфонійперхлорату (20 % моль) приводить до хінолінової похідної **55** [65] (схема 17).

Модифікація аміногрупи 9,10-антрацендіонів гетероциклічними фрагментами, неконденсова-

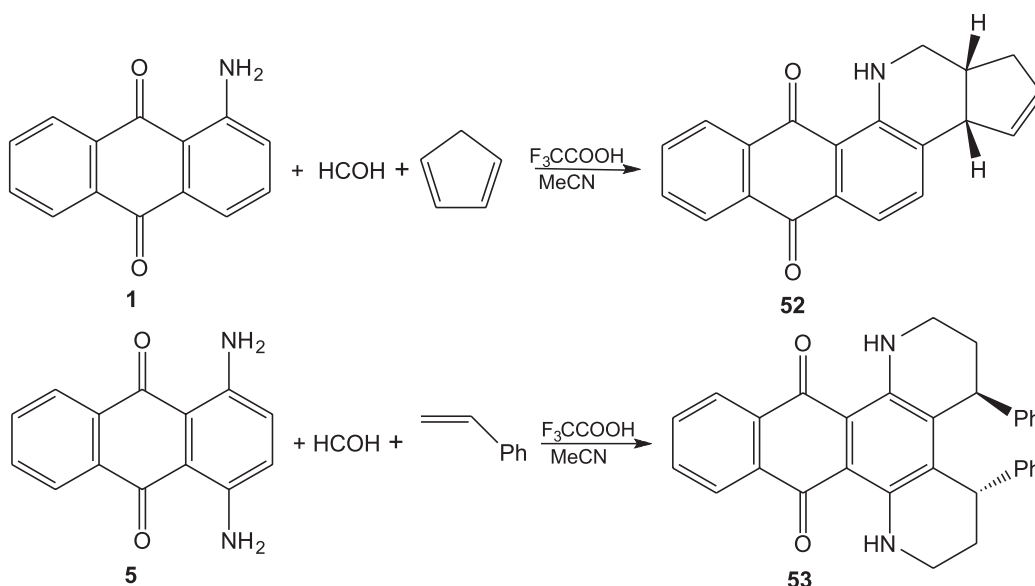


Схема 15

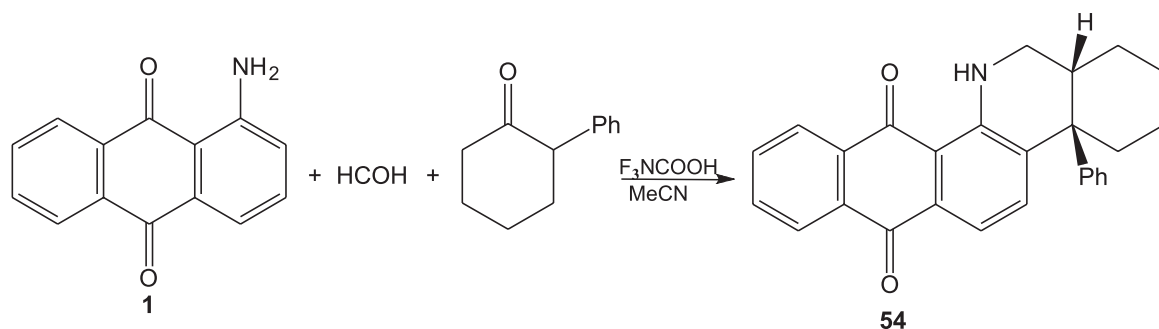


Схема 16

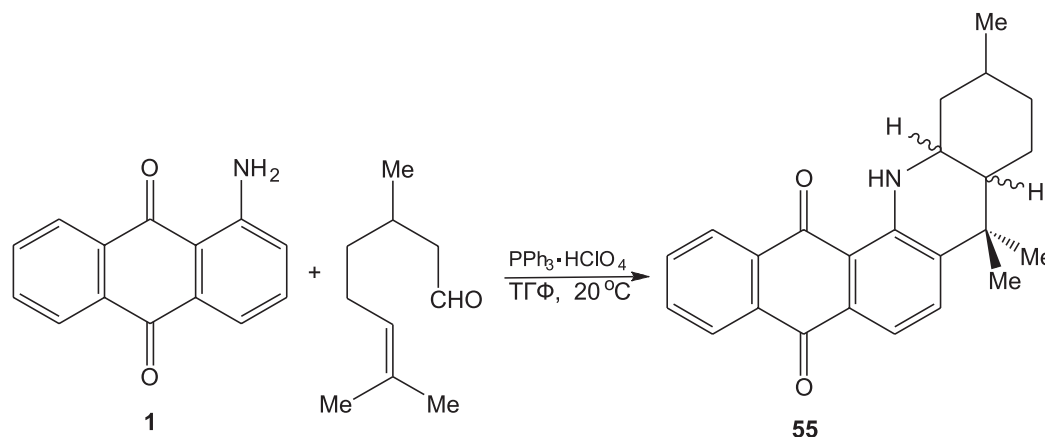


Схема 17

ними з 9,10-антрацендіоновим кільцем, у першу чергу, представлена триазеніламіно-9,10-антрацендіонами [66]. Проте заслуговують на увагу й інші гетероциклічні похідні. Взаємодія іміну, одержаного *in situ* з саліцилового альдегіду і 1-аміно-9,10-антрацендіону **1**, з 2,3-дигідрофураном або 3,4-дигідро-2*H*-піраном у присутності каталітичної кількості трифенілфосфонійперхлорату дає виключно *cis*-похідні фуру- **56** та пірано- **57** хроменіламіно-9,10-антрацендіонів з високими виходами [65] (схема 18).

У дисертаційному дослідженні [65] встановлено, що при наявності таких електроноакцепторних замісників як Cl, Br та NO_2 відбувається зміна механізму циклізації з типу Дільса-Альдера до енового типу. Так, при реакції 1-аміно-9,10-антра-

цендіону **1** із *O*-заміщеними саліциловими альдегідами у присутності $PPh_3 \cdot HClO_4$ при короткотерміновому нагріванні з невисокими виходами утворюються продукти енової структури **58-60** (схема 19).

9-Хлороакридин та 3,9-дихлоро-7-метокси-1,4-дигідроакридин при взаємодії з 2-аміно-9,10-антрацендіоном **9** в ДМФА утворюють 2-(акридин-9-іламіно)-9,10-антрацендіон **61** та 2-(3-хлоро-7-метокси-1,4-дигідроакридин-9-іламіно)-9,10-антрацендіон **62** [67, 68] (схема 20).

У роботі [69] описано синтез бензотіофенової похідної **63** на основі 1-аміно-9,10-антрацендіону **1** в умовах реакції Сузукі-Міяура (схема 21).

Внутрішньомолекулярна імінореакція Дільса-Альдера [70] була вдало використана для отримання амінобензопіранової похідної **64** (схема 22).

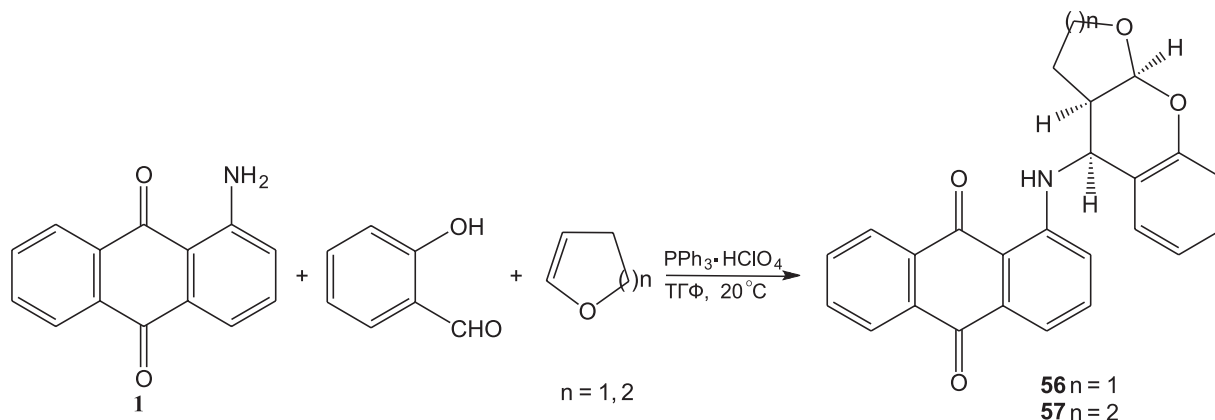


Схема 18

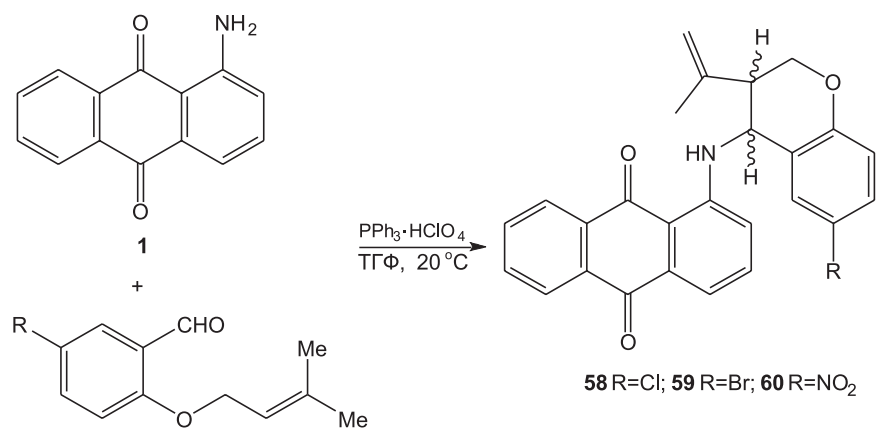


Схема 19

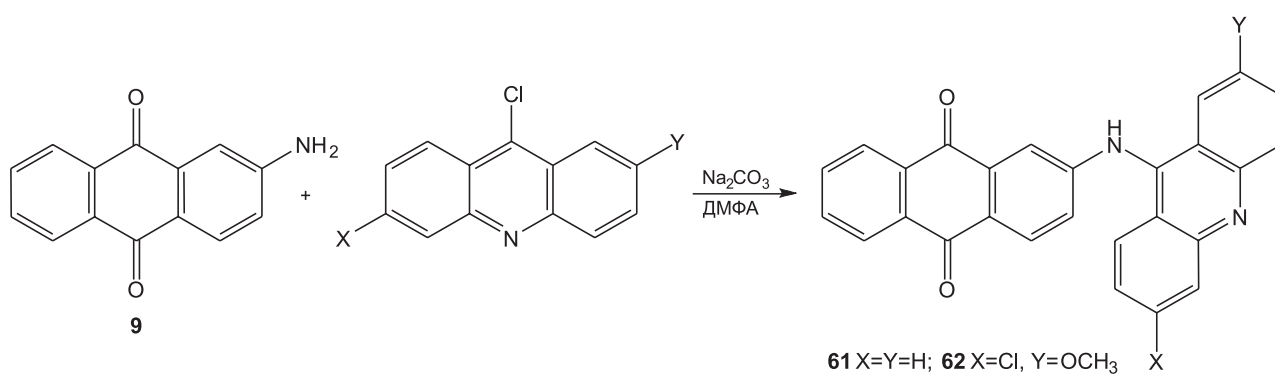


Схема 20

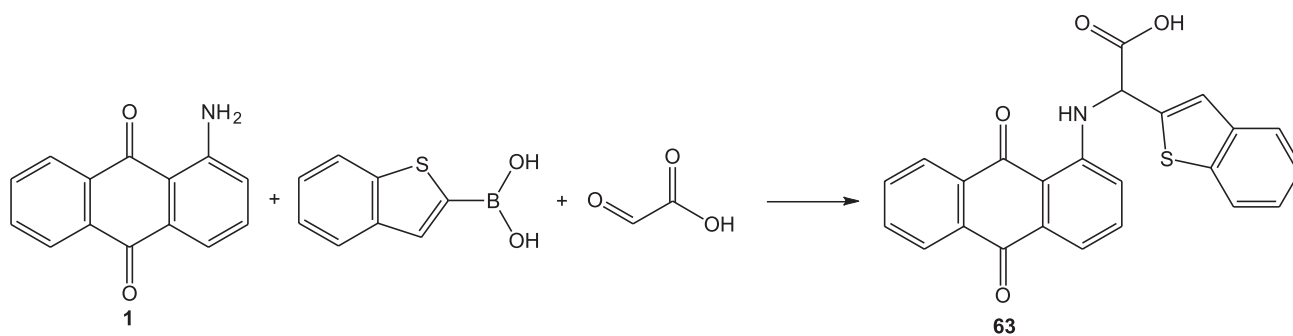


Схема 21

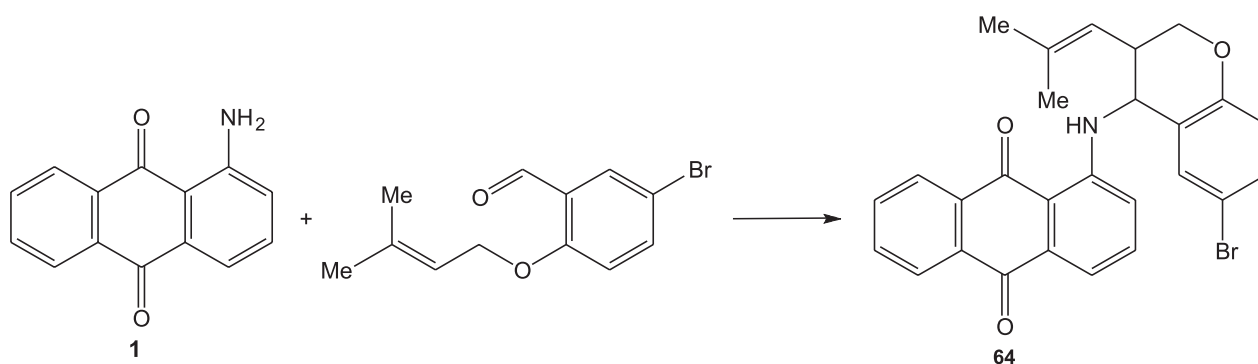


Схема 22

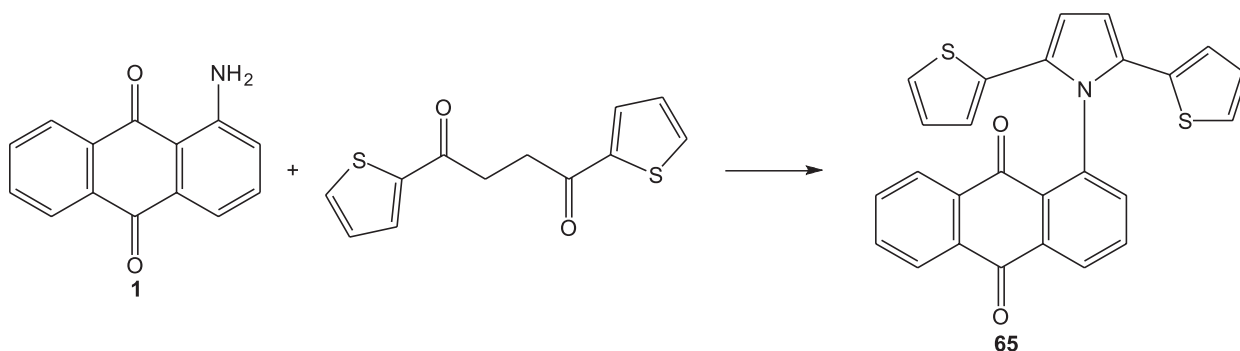


Схема 23

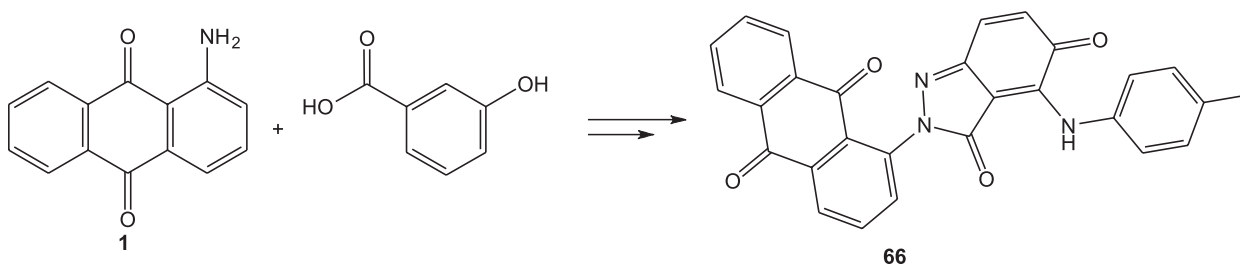


Схема 24

Реакція Паая-Кнорра 1-аміно-9,10-антрацендіону **1** з 1,5-ди(тіофен-2-іл)пентан-1,5-діоном виявилась успішною для введення у структуру субстрату дитіофенпірольної похідної **65** [71] (схема 23).

Китайські дослідники здійснили модифікацію 9,10-антрацендіонового ядра індазолоновим фрагментом **66** [72] (схема 24).

У роботі [73] описано синтез діетил-1-(9,10-діоксо-9,10-дигідроантрацен-1-іл)-3-етокси-5-оксо-2,5-дигідро-1*H*-пірол-2,4-дикарбоксилату **67** (схема 25).

Колектив вітчизняних дослідників [74] запропонував спосіб одержання (1*H*-пірол-1-іл)антрацен-9,10-діонів **68**, **69** в умовах йодокаталізованої реакції Клаусона-Кааса (схема 26).

Чеські дослідники [75] одержали 2-(9,10-антрацендіон-1-іл)-3,5-діоксо-2,3,4,5-тетрагідро-1,2,4-триазин-6-карбонітрил **70** конденсацією 1-аміно-9,10-антрацендіону **1** з етил(2-ціаноацетил)карбаматом (схема 27).

Взаємодією 1-аміно-9,10-антрацендіону **1** з хін-оксалінхіноном [76] та хіназолоном [77] були синтезовані відповідні похідні **71** та **72** з 9,10-антрацендіоновим фрагментом (схема 28).

Конденсація 2-аміно-9,10-антрацендіону **9** з 4,5-дихлоро-2,3-дитіазолію хлоридом у дихлорометані при кімнатній температурі в присутності піридину була застосована для одержання 1-[(4-хлоро-5*H*-1,2,3-дитіазол-5-іліден)аміно]антрацен-9,10-діону **73** [3] (схема 29).

Циклоконденсація 2-аміно-9,10-антрацендіону **9** з 1*H*-індол-3-карбальдегідом у присутності меркаптоацетатної кислоти була використана для синтезу тіазолідинону **74**, подальшою структурною модифікацією якої були отримані похідні **75** та **76** [78] (схема 30).

Автори роботи [79] дослідили купрум(I)-каталізовану «клік-реакцію» 1(2)-азидо-9,10-антрацендіонів **77**, **78** з фенолацетиленом, пропаргіловим спиртом, моноалкіловими естерами та диметило-

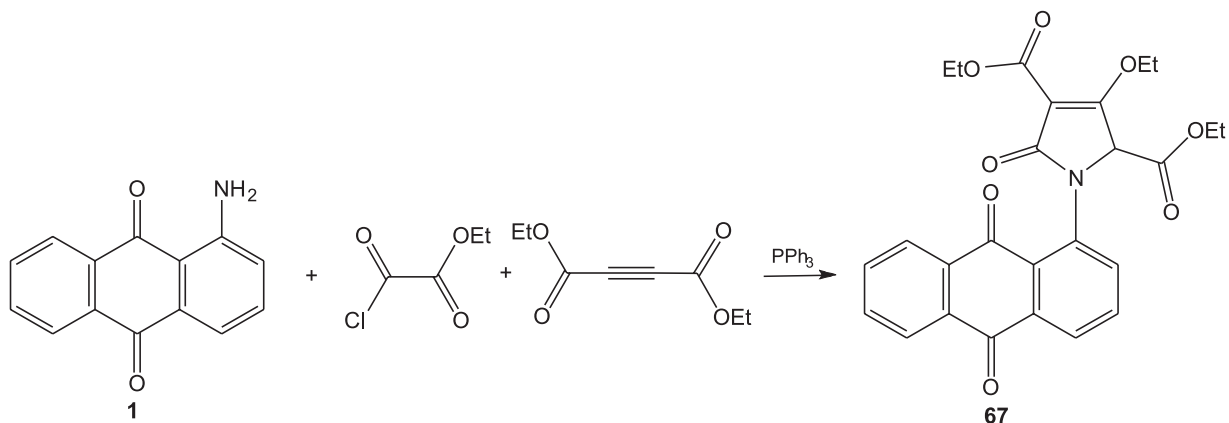


Схема 25

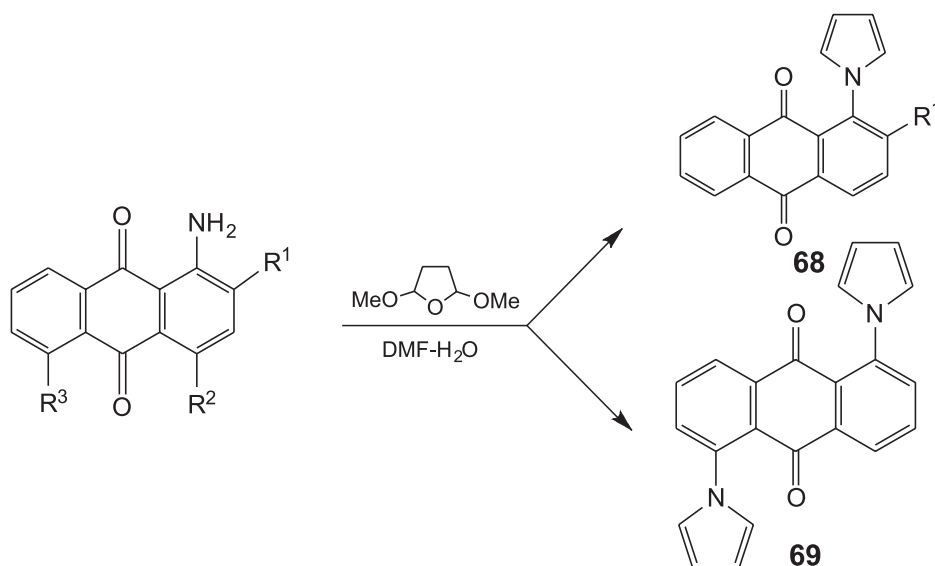


Схема 26

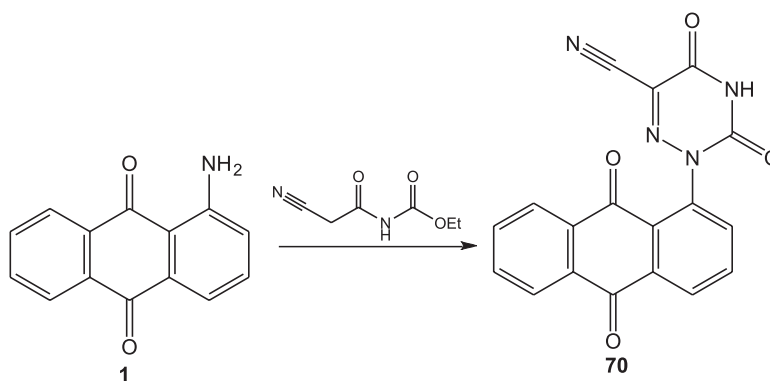


Схема 27

вим естером ацетилендикарбонової кислоти з одержанням низки нових 1,2,3-триазолільних похідних 9,10-антрацендіону **79** (схема 31).

Реакція 2-аміно-9,10-антрацендіону **9** з етилхлороформіатом приводить до карбамату **80**, який при взаємодії з гідразин-гідратом утворює семікарбазид **81**. Циклоконденсація останнього з такими електрофілами як бензойна кислота, фенолізотіоціанат та дисульфід сірковуглець приводить до оксадіазолів **82**, **84** та триазолу **83**, від-

повідно. Оксадіазол **84** в умовах реакції Манніха з диметиламином перетворений на похідну **85** (схема 32) [47].

Взаємодія 2-аміно-9,10-антрацендіону **9** з хлороацетилхлоридом у піридині/дихлорометані дає хлороацетильну похідну **86**, яка конденсується з меркаптоацетатною кислотою до 4-(9,10-антрацендіон-2-іл)-1,4-тіазин-3,5-діону **87**. Окрім того, реакція **86** із діетилмалонатом дає піролідендіонову похідну, яка при дії *n*-толілхлориду діазонію

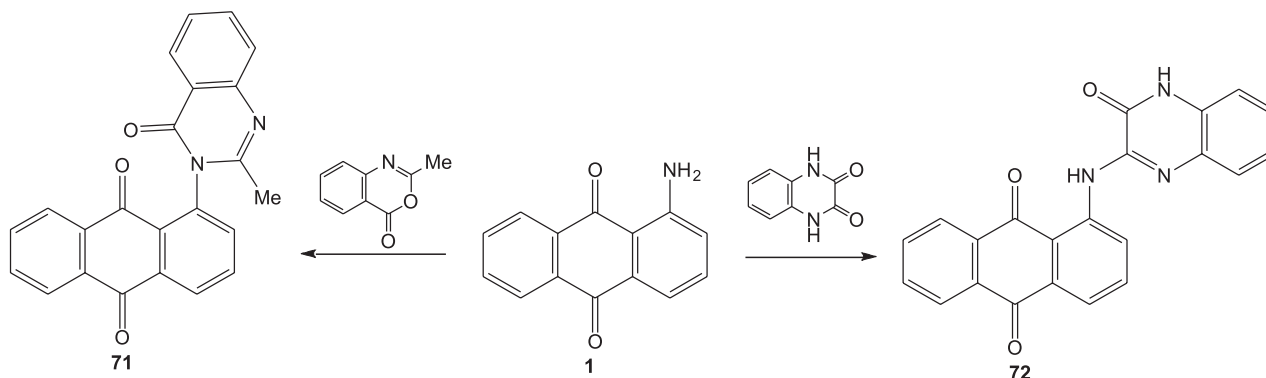


Схема 28

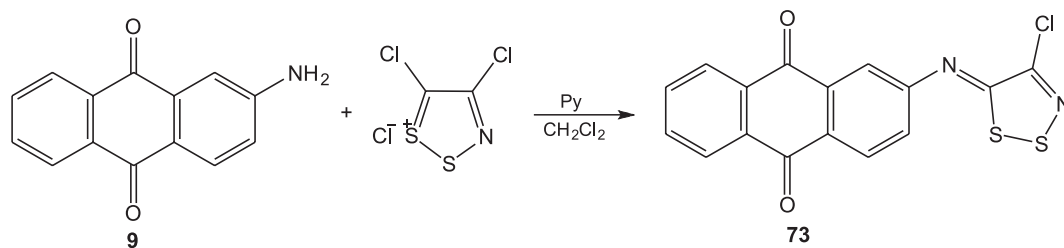


Схема 29

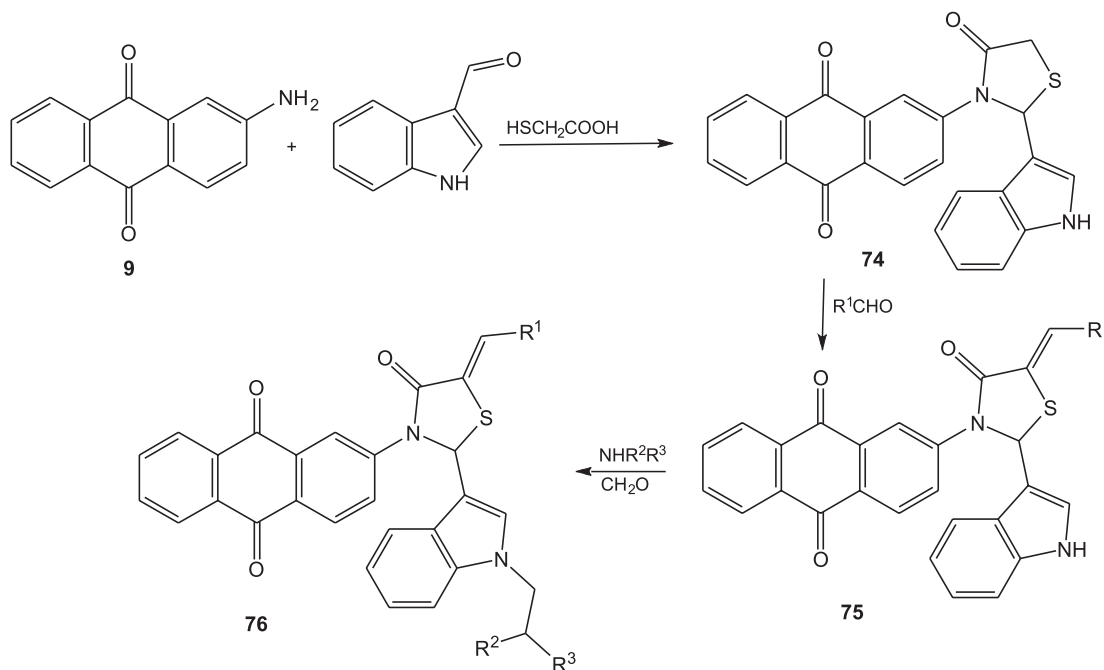


Схема 30

утворює азосполуку **88**. У результаті взаємодії хлороацетильної похідної **86** з роданідом калію у ДМСО отримували тиоціанат **89**, який в присутності піридину схильний до циклізації в тіазоліндіон **90**, подальша конденсація якого з бензальдегідом була використана для отримання іліденопохідної **91** (схема 33) [47].

У роботі [80] досліджені умови та показано вплив положення хлороацетамідного фрагменту в 9,10-антрацендіоновому кільці на утворення продуктів реакцій тиоціанатування 2-хлоро-N-(9,10-діоксо-9,10-дигідроантрацен-1(2)-іл)ацетамідів

22 та **86**. Встановлено, що утворення N-(9,10-діоксо-9,10-дигідроантрацен-1-іл)-2-тіоціанатоацетаміду **92** відбувається при кип'ятінні в ацетоні або у ДМСО до 130 °С, а при подальшому нагріванні в ДМСО вище 130 °С утворюються N-(9,10-діоксо-9,10-дигідроантрацен-1-іл)-2-гідроксиацетамід **93**, 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хінолін-2,7-діон **94** та N-(9,10-діоксо-9,10-дигідроантрацен-1-іл)-2-(метилтіо)ацетамід **95** (схема 34).

Ці ж автори [80] встановили, що для 2-хлоро-N-(9,10-діоксо-9,10-дигідроантрацен-2-іл)ацетаміду **86** в середовищі ацетону при взаємодії з

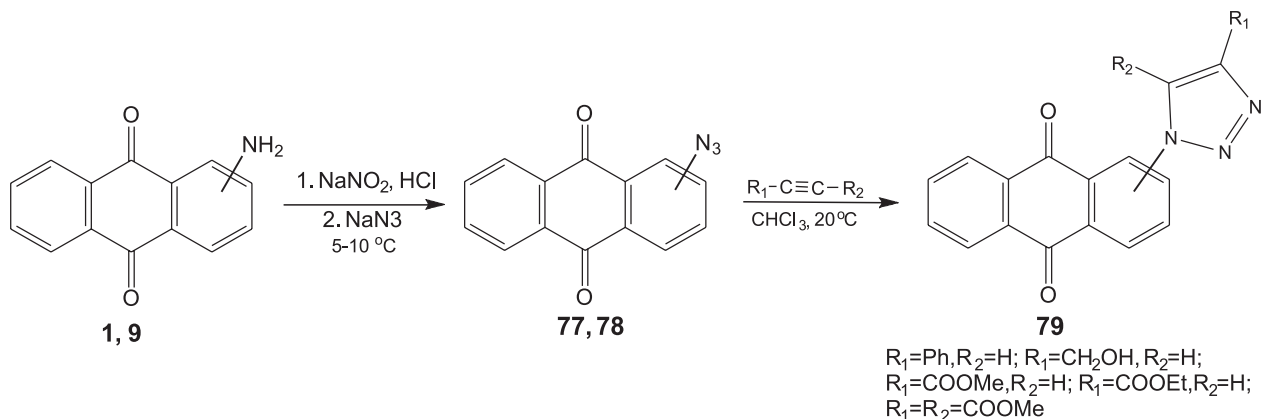


Схема 31

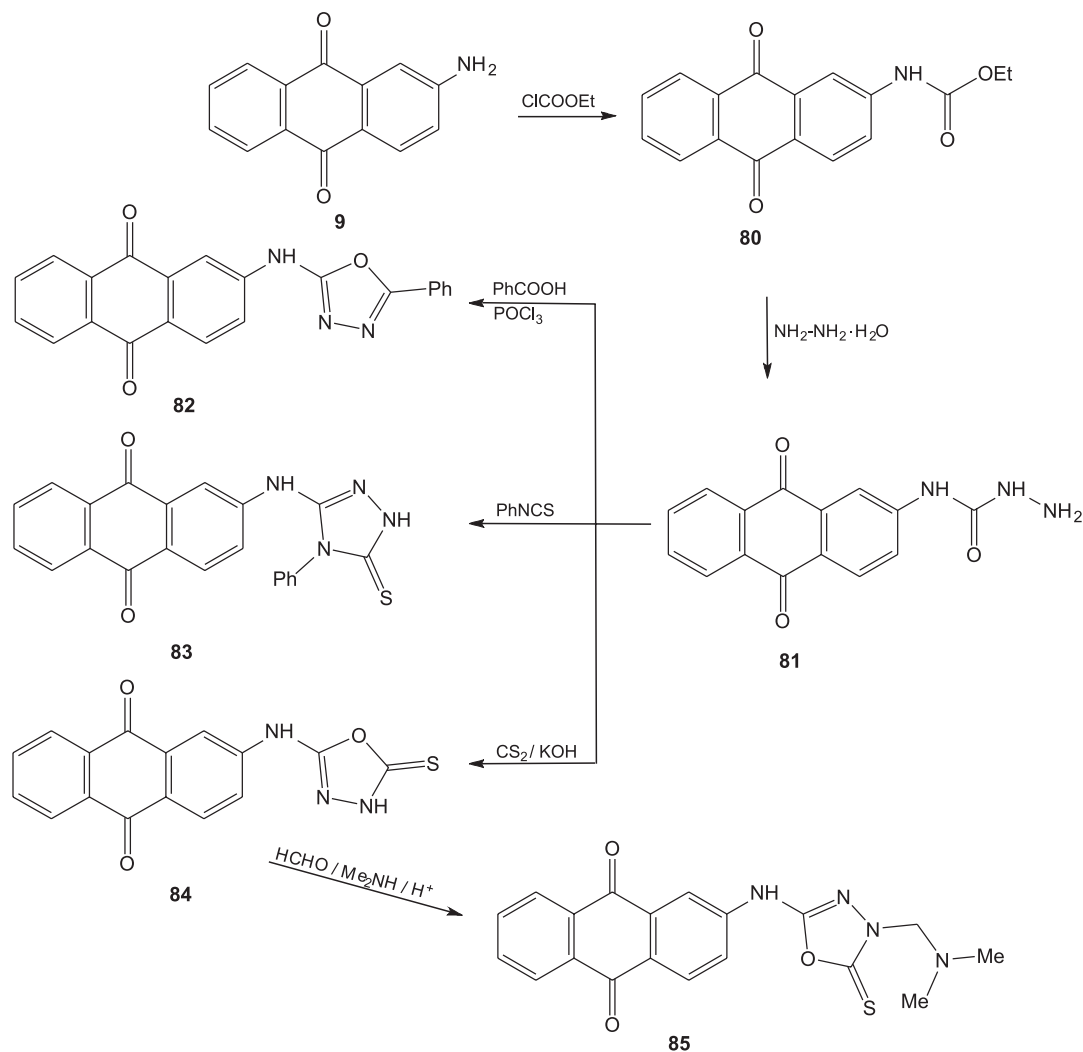


Схема 32

тіоціанатом калію відбувається перегрупування Дірота, яке приводить до 2-[(4-оксотіазолідин-2-ілден)аміно]антрацен-9,10-діону **96**, на основі якого в умовах реакції Кньюенагеля були синтезовані нові 5-ариліденпохідні з 9,10-антрацендіоновим фрагментом **97** (схема 35).

1.5. Тіокарбамоїлювання аміно-9,10-антрацендіонів

У низці робіт [81-85] описано синтез 1-(9,10-антрацендіон-1-іл)-3-арилтіосечовин **98** (схема 36) конденсацією 1-аміно-9,10-антрацендіону **1** із арилізотіоціанатами у різних умовах.

Реакція бензоїлізотіоціанату з 1(2)-аміно-9,10-антрацендіонами **1**, **9** у присутності іонних рідин була використана для одержання *N*-заміщених-*N'*-бензоїлтіосечовин **99** (схема 37) [85].

У подібних умовах взаємодією терефталойлдіізотіоціанату з 1(2)-аміно-9,10-антрацендіонами **1**, **9** отримані *bis*-тіосечовини [85, 86]. Авторами роботи [87] запропоновано спосіб одержання уредіпохідної 1,2-діаміно-9,10-антрацендіону.

Група українських науковців синтезувала ряд нових *N*-9,10-діоксо-9,10-дигідроантрацен-іл)-*N'*-бензоїлтіосечовин та дослідила вплив природи за-

місників у молекулі аміноантрацендіону на утворення продуктів реакції [88]. *N*-заміщені-*N'*-бензоїлтіосечовини **100** були використані для одержання ряду гетероциклічних похідних **101-103** (схема 38) [89-91].

2. Біологічні властивості похідних аміно-9,10-антрацендіонів

Найбільш важливий напрямок практичного використання похідних 9,10-антрацендіону пов'язаний із хімією барвників та пігментів. З цією метою промисловістю розвинутих країн власне і продукується основний асортимент 9,10-антрацендіонів [10].

Для 2-аміно-9,10-антрацендіону як одного із найважливіших їх представників виявлено широкий діапазон біоактивності: інгібітора глутатіонредуктази як потенційного протималарійного препарату [92], інгібітора ксантиноксидази [93], інгібітора продукування сульфиду сульфатредукуючих бактерій [94], сліміциду у стічних водах [95], нафтових свердловинах, технологічних ємностях, ферментації біомаси [96] та інгібітора 9,10-антрацендіонів на бактеріальній колагеназі [97].

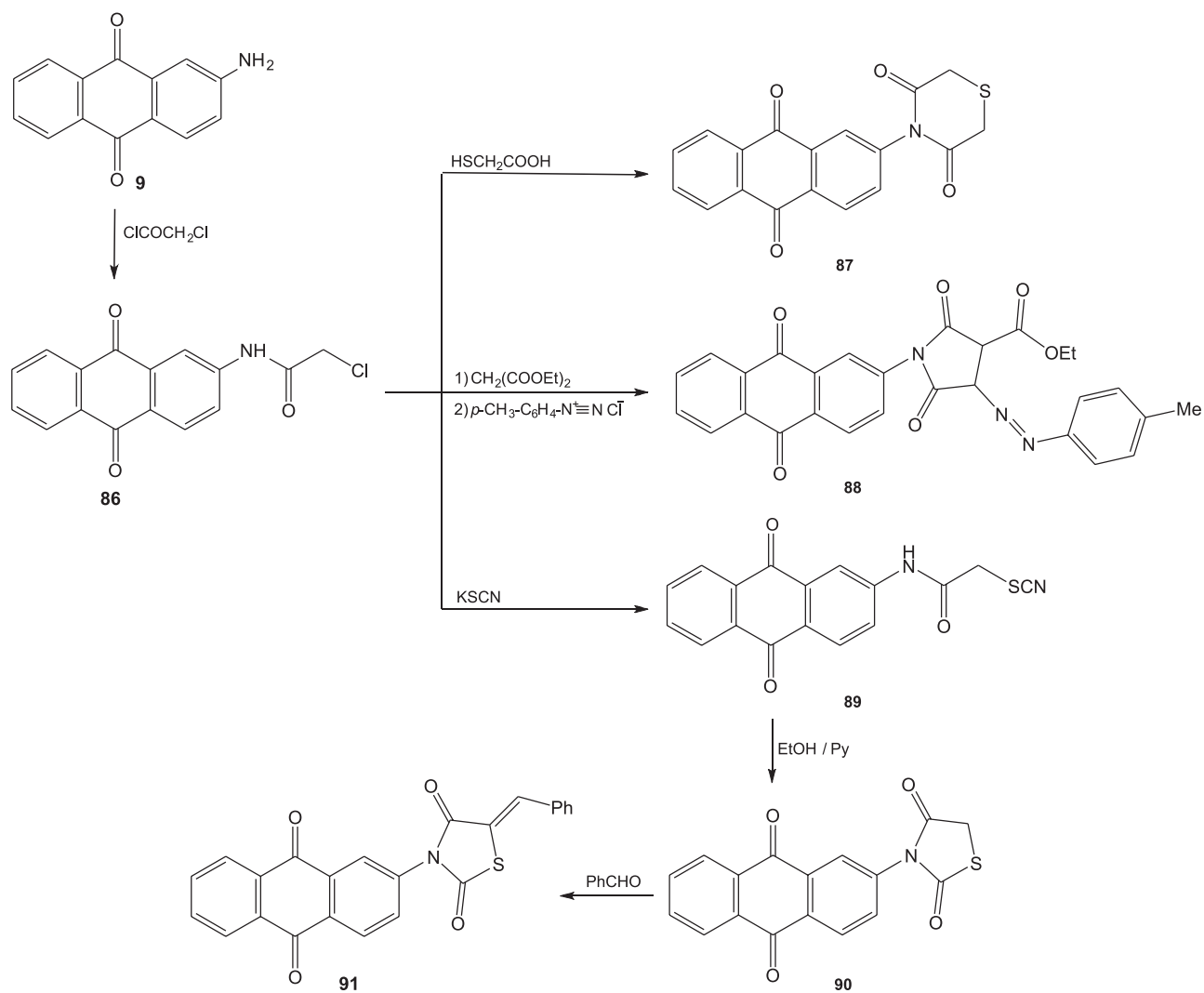


Схема 33

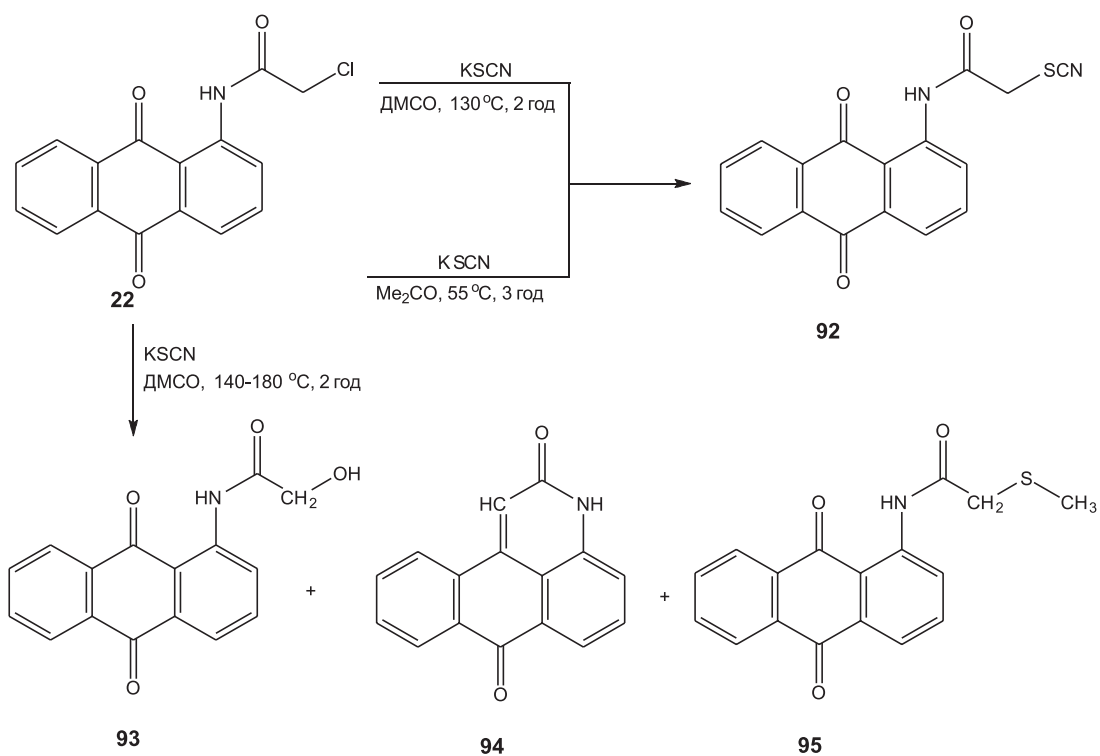


Схема 34

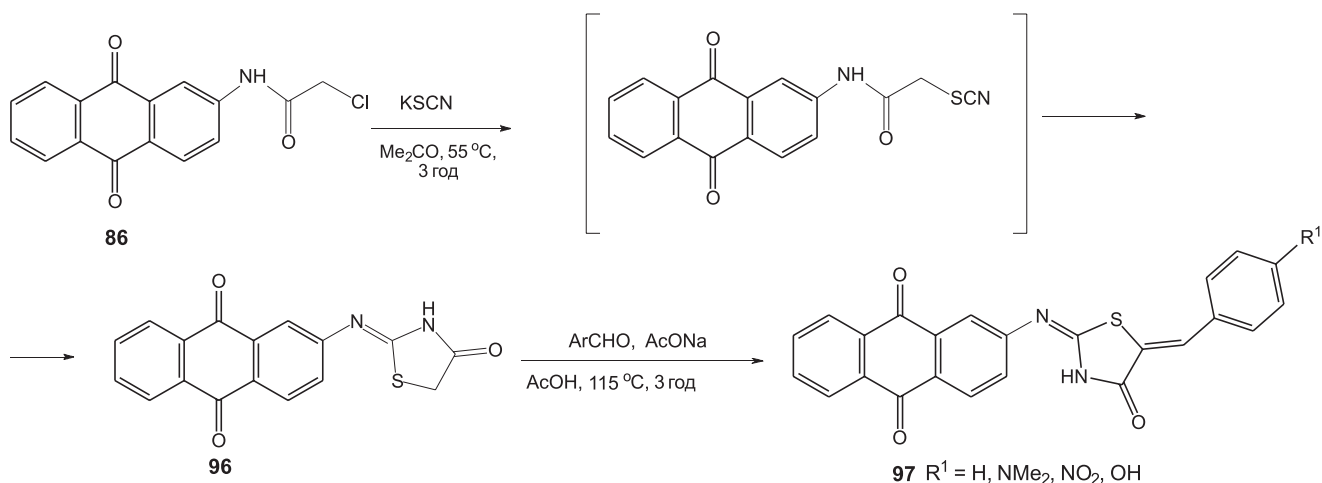


Схема 35

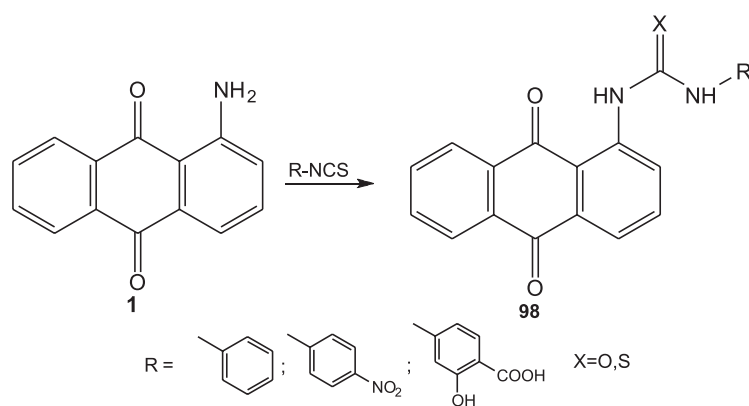


Схема 36

1-Аміно-4-метил-9,10-антрацендіон [98], 1,4-діаміно-9,10-антрацендіон [98, 99], 1,4-біс(алкіл, ариламіно)-9,10-антрацендіон [100] та їх четвертинні амонійні солі [98, 101], 1,4,5,8-тетрааміно-9,10-антрацендіон [102] застосовують як барвники для косметичних засобів, в тому числі для фарбування волосся, нігтів і шкіри. Спеціальними дослідженнями доведена нешкідливість використання 1,4-діаміно-9,10-антрацендіону для даних цілей [99]. 1,4-Ди-*N*-толуїдино-9,10-антрацендіон був використаний для отримання полімерного неоптичного косметичного виробу для зміни видимого кольору очей, здатний запобігати гіпоксії і виникненню едеми рогівки ока [103]. Червоні водорозчинні полімерні антрапіридонові барвники виявилися придатними не тільки для забарвлення

косметичних препаратів, але і для харчових продуктів [104].

Крім цього аміно-9,10-антрацендіони добре відомі і широко використовуються для одержання потенційно ефективних сполук для лікування раку легень, лейкозу, раку мозку, СНІДу, а також є інгібіторами ВІЛ [105, 106].

В останні роки отримані 9,10-антрацендіонові сполуки, які відзначаються аналогічними до антрациклінів протипухлинними властивостями. Найбільше значення серед них мають аметантрон **104** і мітоксантрон **105** та їх комплекси з металами [17, 107]. Протипухлинна активність характерна і для 1,5-біс/(*N,N*-діалкіламіно)алкіламіно/9,10-антрацендіондіоксидів [108], 1-моно-, 1,4- і 1,5-біс-(2-аміноетиламіно)-9,10-антрацендіонів [109],

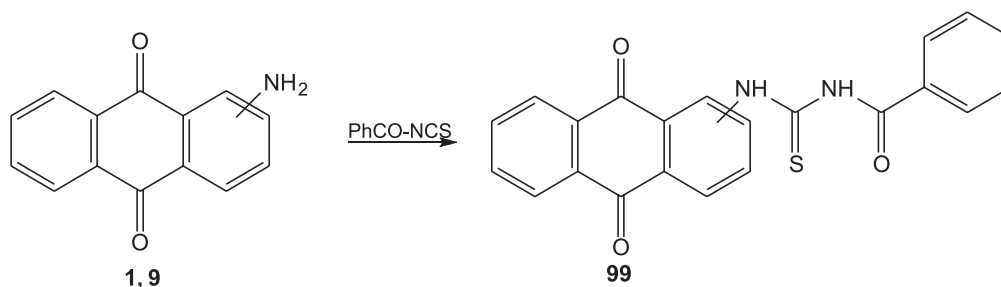


Схема 37

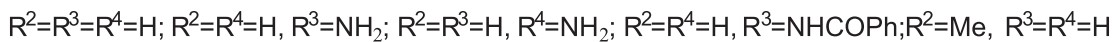
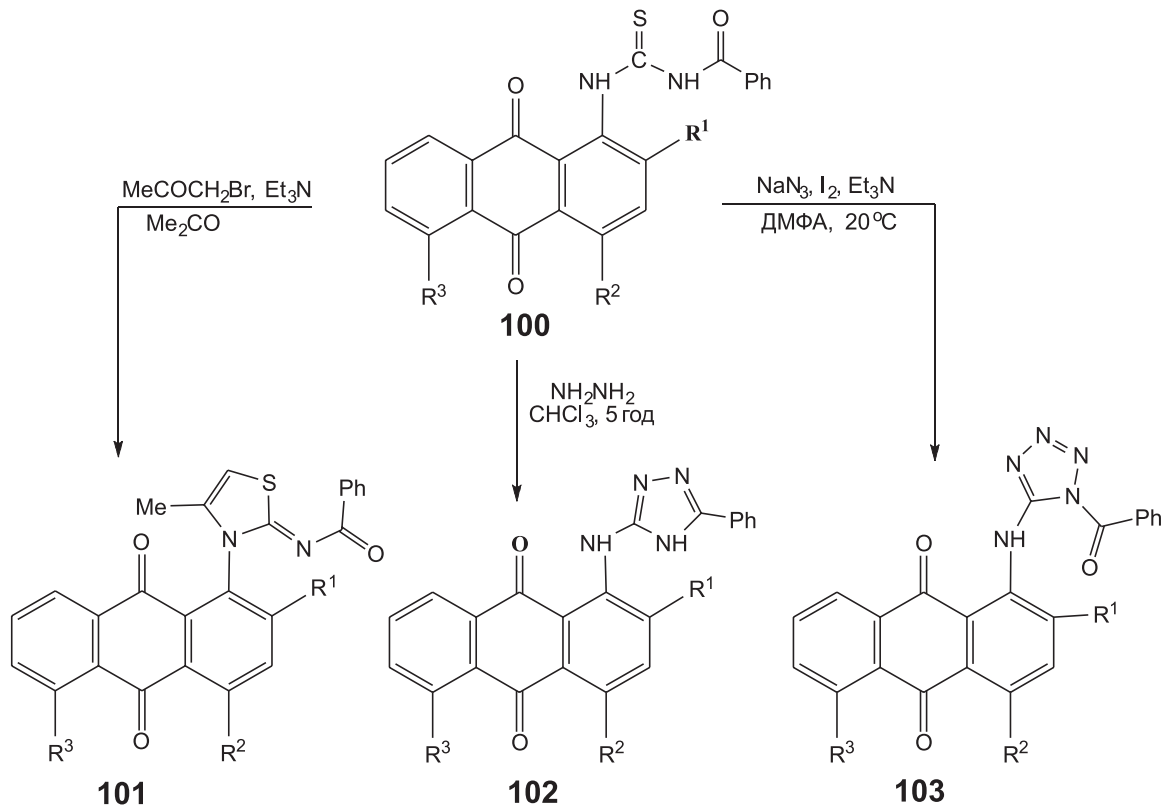


Схема 38

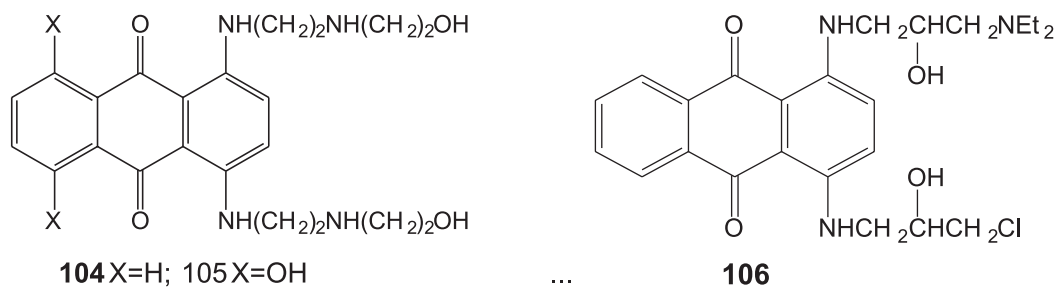


Схема 39

біс(оксіалкіламіно)-9,10-антрацендіонів типу **106** [110], комплексів 1,4-біс(алкіламіно)-5,8-діокси-9,10-антрацендіонів з металами [111], похідних антрапіразолу [17] та інших (схема 39).

Сполуки типу **107** здатні стимулювати імунітет щодо злоякісних утворень [112], а сполуки типу **108** також виявляють радіосенсибілізуючі властивості – підвищують чутливість ракових клітин до іонізуючого випромінювання [113], що дозволяє використовувати їх у променевої терапії. 1,8-

Діокси- та деякі інші антрахінони застосовують у ролі активного агента в препаратах для лікування лейкемії [112].

Ентамебна дія була знайдена для біс-амідино-антрацендіонів **109** [114, 115] (схема 40).

Антивірусна активність таких 9,10-антрацендіонових сполук як 1,5-біс(діетиламіноетил)- [116], 2,6-біс(диметиламіноацетиламіно)-9,10-антрацендіони [117] або 1,2- та 1,4-діадамантилзаміщені [118], швидше за все, пов'язана з їх здатністю

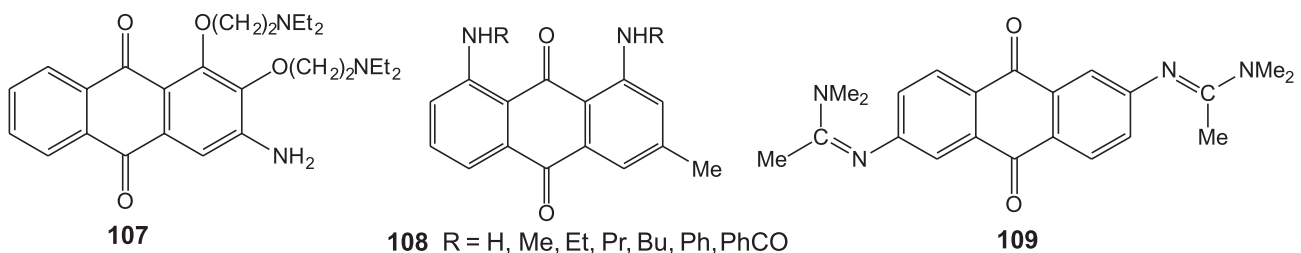


Схема 40

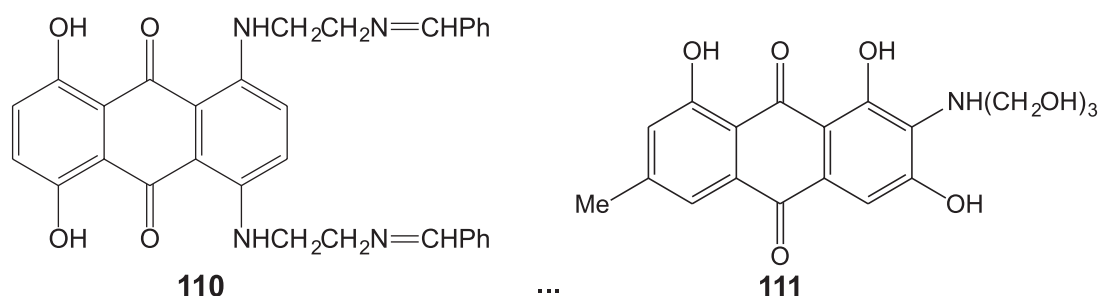


Схема 41

індукувати утворення організмом інтерферону. Деякі з цих сполук запропоновані в ролі проти-грипозних засобів.

Мітоксантрон **105** також знайшов застосування у лікуванні складних склерозів і гострих розсіяних енцефаломієлітів [119]. 1,4-Діаміно-5,8-діокси-9,10-антрацендіони, наприклад, **110**, відомі як імунодепресанти [120] (схема 41).

Біологічно активні властивості 9,10-антрацендіонів реалізуються не тільки в лікарських препаратах. Як засоби захисту картоплі від вірусних захворювань запропоновані нітрогеновмісні аналоги емодину, наприклад **111** [121]. Ця сполука відзначається фітостимулюючою дією, збільшуючи на 30 % врожай картоплі. 1,4-Біс(3-хлоро-2-оксипропіламіно)-9,10-антрацендіон запропонований [122] як фунгіцид і регулятор росту рослин.

Деякі 1-аміно-4-ариламіно-9,10-антрацендіон-2-сульфо кислоти виявились ефективними як адсорбенти і осаджувачі для розділення і очистки протеїнів [123]. Багато похідних 2-аміно-9,10-антрацендіонів проявляють протизапальну [124-127], антиоксидантну [128], протигрибкову [47, 129], антибактеріальну [47, 130] та антиаритмічну дію [131].

Нафто[1,2-*d*]тіазол-2-іламін (СКА-31) був досліджений як активатор КСа₂ і КСа₃.1 калієвих каналів, що потенціює ендотелій гіперполяризаційного фактору та знижує артеріальний тиск [132]. Окрім того амід етакринової кислоти 2-аміно-9,10-антрацендіону був описаний як антагоніст Wnt/ β -катенін сигналізації і виживання клітин CLL [133]. Гліцил-L-проліл-L-метил-(9,10-антрацендіон-2-іл) гідразид використовується для гістохімічного ви-

явлення дипептидилпептидази IV (DPP IV) [134] і трипептидилпептидази (ТЕС I; ЕС3.4.14.9) [134].

Серед амінопохідних 9,10-антрацендіону з бензоїлтіоуреїдним, амінокислотним, тіазольним та триазольним фрагментами були виявлені сполуки з інгібуючою дією стосовно мембранозв'язуючих тирозинових протеїніназ [135]. Ряд дитіокарбаматних антрацендіонових похідних в експериментальному тестуванні *in vitro* показали себе як сполуки з високою антиоксидантною активністю [49]. Автори робіт [48] визначили, що введення амінокислотного, ацилгетероциклічного, пірольного та 2,2,2-трифлуоро-N-ацетамідного фрагментів у 9,10-антрацендіонове кільце надає антимікробної властивості синтезованим сполукам. Виявлено, що (3-хлоро-9,10-антрацендіон-2-іл)діетилкарбамодитіоат та (3-хлоро-9,10-антрацендіон-2-іл)-піперидин-1-карбодитіоат, одержані з 2-аміно-3-хлоро-9,10-антрацендіону, проявляють антитромбоцитарну активність [136].

Висновки

Проведено аналіз, систематизовані та узагальнені оригінальні літературні джерела, які наглядно розкривають синтетичний потенціал 1(2)-аміно-9,10-антрацендіонів. Розкрито широкий спектр фармакологічної дії похідних аміноантрацендіонів. З врахуванням наведених даних актуальною є проблема одержання та дослідження нових похідних розглянутого класу сполук з метою пошуку речовин з практично корисними властивостями.

Конфлікт інтересів: відсутній.

Перелік використаних джерел інформації

1. Горелик, М. В. Химия антрахинонов и их производных / М. В. Горелик. – М.: Химия, 1983. – 294 с.
2. Файн, В. Я. 9,10-антрахиноны и их применение / В. Я. Файн. – М.: Центр фотохимии, 1999. – 92 с.
3. Chemistry of 2-aminoanthraquinones / M. A. Gouda, M. A. Berghot, A. Shoeib et al. // Turk. J. Chem. – 2010. – Vol. 34. – P. 651–709. doi: 10.3906/kim-0912-333
4. Ворожцов, Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей / Н. Н. Ворожцов. – М.: ГосТехХимИздат, 1955. – 840 с.
5. Эфрос, Л. С. Химия и технология промежуточных продуктов / Л. С. Эфрос, М. В. Горелик. – Л.: Химия, 1979. – 544 с.
6. Sharma, R. K. Solid-liquid phase transfer catalytic reaction of 1-aminoanthraquinone with alkyl halides: A case of N-alkylation / R. K. Sharma, M. M. Salunkhe // Ind. J. of Chem., Section B: Organic Chemistry Including Med. Chem. – 1999. – Vol. 38, Issue 2. – P. 210–211.
7. Thiol-functionalized anthraquinones: mass spectrometry and electrochemical studies / P. Niedzialkowski, T. Ossowski, R. Majewski et al. // Monatshefte fuer Chemie. – 2011. – Vol. 142, Issue 11. – P. 1121–1129. doi: 10.1007/s00706-011-0623-2
8. Krasnokutskaya, E. A. A New, One-Step, Effective Protocol for the Iodination of Aromatic and Heterocyclic Compounds via Aprotic Diazotization of Amines / E. A. Krasnokutskaya, N. I. Semenischeva, V. D. Filimonov // Synthesis. – 2007. – Issue 1. – P. 81–84. doi: 10.1055/s-2006-958936
9. Yavari, I. Ionic liquids as novel and recyclable reaction media for N-alkylation of amino-9,10-anthraquinones by trialkyl phosphites / I. Yavari, E. Kowsari // Tetrahedron Lett. – 2007. – Vol. 48, Issue 21. – P. 3753–3756. doi: 10.1016/j.tetlet.2007.03.077

10. Pat. 2091235 A USA, 1,3-dihalo-2-monomethylamino-anthraquinones and process for preparing same / Deinet J.; E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del., a corporation of Delaware N Drawing. – № 37329; declared 22.08.1935; published 22.08.1937.
11. Bien, H.-S. Anthraquinone Dyes and Intermediates / H.-S. Bien, J. Stawitz, K. Wunderlich // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / edited by H.-S. Bien, J. Stawitz, K. Wunderlich. – Weinheim : Wiley-VCH, 2000. – P. 513–578. doi: 10.1002/14356007.a02_355
12. Study of the Products from Reaction of 1(2)-Aminoanthraquinones with 1-Chloro-2,3-Epoxypropane / V. Getautis, M. Dashkyavichene, I. Paulauskaite et al. // Chem. of Heterocycl. Compounds. – 2005. – Vol. 41, Issue 4. – P. 426–436. doi: 10.1007/s10593-005-0165-9
13. Arai, S. Anthraquinone pharmaceutical compounds and uses therefor / S. Arai, S. Kato, M. B. Hida // Chem. Soc. Jpn. – 1985. – Vol. 58. – P. 1458–1463. doi: 10.1246/bcsj.58.1458
14. Slavik, V. Substitution of NH hydrogen in nitrogen derivatives of polycyclic hydrocarbons and quinones / V. Slavik, J. Arient // Res. Inst. Org. Synth. Czech. Coll. Czech. Chemical Comm. – 1975. – Vol. 40, Issue 4. – P. 1193–1198. doi: 10.1246/bcsj.58.1458
15. Денисов, В. Й. Реакции аминантрахинонов и антрахинонил-диазониевых солей, сопровождающиеся усложнением углеродного скелета / В. Й. Денисов, Т. В. Ткаченко, С. А. Гречнева // Химия и химическая технология. – 2002. – Т. 45, № 6. – С. 39–42.
16. Franc, J. V. Thin-layer chromatography of aromatic amines and their derivatives after reactions with 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene / J. V. Franc, V. J. Koudelkova // Chromatography. – 1979. – Vol. 170, Issue 1. – P. 89–97. doi: 10.1016/S0021-9673(00)84241-7
17. Lown, J. W. Anthracycline and Anthracendione-based Anticancer Agents / J. W. Lown. – Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo : Elsevier Science Publ. B. V., 1988. – 752 p.
18. Pat. 4382034 A USA, Process for the preparation of dianthraquinonylamines / Reubke K.-J., Stawitz J.; Bayer Aktiengesellschaft. – № 06/301692; declared 14.09.1981; published 03.05.1983.
19. Pat. 6861541 USA, Method for preparation of an anthraquinone colorant composition / Dixit A. N., Dhalla A. M.; General Electric Company. – № 10/758347; declared 01.03.2005; published 15.01.2004.
20. Pearson, A. L. Handbook of Reagents for Organic Synthesis : Activating Agents and Protecting Groups / A. L. Pearson, W. J. Roush. – Chichester : John Wiley and Sons, 1999. – P. 9–16.
21. Greene, T. W. Protective Groups in Organic Synthesis / T. W. Greene, P. G. M. Wuts. – New York : Wiley, 1999. – P. 150.
22. Kobayashi, K. Synthesis of 1-Formyl-1,2-dihydroquinoline Derivatives by a Lewis Acid-Catalyzed Cyclization of o-(1-Hydroxy-2-alkenyl)phenyl Isocyanides / K. Kobayashi, S. Nagato, M. Kawahita // Chem. Lett. – 1995. – Vol. 24, Issue 7. – P. 575–576. doi: 10.1246/cl.1995.575
23. A new facile method for the synthesis of 1-arylimidazole-5-carboxylates / B. C. Chen, M. S. Bendorz, R. Zhao et al. // Tetrahedron Lett. – 2000. – Vol. 41, Issue 29. – P. 5453–5456. doi: 10.1016/S0040-4039(00)00910-2
24. Lei, M. A convenient one-pot synthesis of formamide derivatives using thiamine hydrochloride as a novel catalyst / M. Lei, L. Ma, L. Hu // Tetrahedron Lett. – 2010. – Vol. 51, Issue 32. – P. 4186–4188. doi: 10.1016/j.tetlet.2010.06.005
25. Hofle, G. 4-Dialkylaminopyridines as Highly Active Acylation Catalysts / G. Hofle, W. Steglich H., Vorbruggen // Angew. Chem. Int. Ed. – 1978. – Vol. 17, Issue 8. – P. 569–583. doi: 10.1002/anie.197805691
26. Saravanon, P. An efficient method for acylation reactions / P. Saravanon, V. K. Singh // Tetrahedron Lett. – 1999. – Vol. 40, Issue 13. – P. 2611–2614. doi: 10.1016/S0040-4039(99)00229-4
27. Vedejs, E. Tributylphosphine: a remarkable acylation catalyst / E. Vedejs, S. T. Diver // J. Amer. Chem. Soc. – 1993. – Vol. 115, Issue 8. – P. 3358–3359. doi: 10.1021/ja00061a056
28. Yadav, V. K. An efficient method for acylation reactions / V. K. Yadav, U. G. Babu, M. Mittal // Tetrahedron. – 2001. – Vol. 57. – P. 7047–7051. doi: 10.1016/S0040-4020(01)00677-9
29. Shallenberg, E. E. Ethyl Thioltrifluoroacetate as an Acetylating Agent with Particular Reference to Peptide / E. E. Shallenberg, M. J. Calvin // Synthesis Amer. Chem. Soc. – 1955. – Vol. 77, Issue 10. – P. 2779–2783. doi: 10.1021/ja01615a032
30. Staab, N. A. Synthese von Carbonsäureanhydriden nach der Imidazolidmethode / N. A. Staab, G. Walther, W. Rohr // Chem. Ber. – 1962. – Vol. 95, Issue 8. – P. 2073–2075. doi: 10.1002/cber.19620950832
31. Keumi, T. 2-(Trifluoroacetyloxy)pyridine as a Mild Trifluoroacetylating Reagent of Amines and Alcohols / T. Keumi, M. Shimada, H. B. Kitajima // Chem. Soc. Jpn. – 1990. – Vol. 63, Issue 8. – P. 2252–2256. doi: 10.1246/bcsj.63.2252
32. Forbus, T. R. Reactions of the readily accessible electrophile, trifluoroacetyl triflate: a very reactive agent for trifluoroacetylations at oxygen, nitrogen, carbon, or halogen centers / T. R. Forbus, S. L. Taylor, J. C. Martin // J. Org. Chem. – 1987. – Vol. 52, Issue 19. – P. 4156–4159. doi: 10.1021/jo00228a002
33. Waki, J. Efficient preparation of N-alpha-formylamino acid tert-butyl esters / J. Waki, J. Mainhofer // J. Org. Chem. – 1977. – Vol. 42, Issue 11. – P. 2019–2020. doi: 10.1021/jo00431a046
34. Chen, F. M. A general method for formylating sensitive amino acid esters / F. M. Chen, N. L. Benoiton // Synthesis. – 1979. – Vol. 1979, Issue 09. – P. 709–710. doi: 10.1055/s-1979-28805
35. Chandra, S. A. C. Facile N-formylation of amines using Lewis acids as novel catalysts / S. A. C. Chandra, A. R. Kumar, G. Sathian // Tetrahedron Lett. – 2009. – Vol. 50, Issue 50. – P. 7099–7101. doi: 10.1016/j.tetlet.2009.10.006
36. Zhan, J. Microbial metabolism of 1-aminoanthracene by Beauveria bassiana / J. Zhan, A. A. L. Gunatilaka // Bioorg. Med. Chem. – 2008. – Vol. 16, Issue 9. – P. 5085–5089. doi: 10.1016/j.bmc.2008.03.030
37. Niu, H.-T. A simple yet highly selective colorimetric sensor for cyanide anion in an aqueous environment / H.-T. Niu, D. X. Su // Org. Biomol. Chem. – 2008. – Vol. 6, Issue 17. – P. 3038–3040. doi: 10.1039/B808589G
38. Saeed, A. A new acylation catalyst / A. Saeed, I. J. Javed // Chem. Soc. Chem. Commun. – 1987. – Issue 2. – P. 114–115. doi: 10.1039/C39870000114
39. Казанков, М. В. Влияние структурных факторов на образование и свойства ацетиламиноантрахинонов / М. В. Казанков, Л. Г. Гирицман, М. Я. Мустафина // ЖОрХ. – 1981. – Т. 17, № 2. – С. 306–313.
40. N-Acylation of amino-9,10-anthraquinones by system of strong carboxylic acid – ammonium thiocyanate / V. I. Zvorych, M. V. Stasevych, V. V. Lunin et al. // ЖОрХ. – 2015. – Т. 13, вып. 2 (50). – С. 35–40.
41. Pat. 3426047 A USA, Anthraquinone dyestuff manufacture / Genta G. R.; American Aniline Prod. – № 437256; declared 4.03.1965; published 4.02.1969.
42. Rapid Photoassisted Access to N,O,S-Polyheterocycles with Benzoazocine and Hydroquinoline Cores : Intramolecular Cycloadditions of Photogenerated Azaxylidenes / O. A. Mukhina, N. N. Kumar, T. M. Bhuvan et al. // Angewandte Chemie, International Ed. – 2011. – Vol. 50, Issue 40. – P. 9423–9428. doi: 10.1002/anie.201103597
43. Novel anthraquinone derivatives with redox-active functional groups capable of producing free radicals by metabolism: are free radicals essential for cytotoxicity? / D. Barasch, O. Zipori, I. Ringel et al. // Eur. J. of Med. Chem. – 1999. – Vol. 34, Issue 7–8. – P. 597–616. doi: 10.1016/S0223-5234(00)80029-X
44. Collier, D. A. Synthesis, molecular modeling, DNA binding, and antitumor properties of some substituted amidoanthraquinones / D. A. Collier, S. Neidle // J. of Med. Chem. – 1988. – Vol. 31, Issue 4. – P. 847–857. doi: 10.1021/jm00399a028
45. Pat. 1966125 A USA, Production of amino-acylaminoanthraquinones / Koeberle K.; Gen Aniline Works Inc. – № 641121; declared 3.11.1932; published 10.07.1934.
46. Pat. 2864823 A USA, Process for the production of acylamino-amino-anthraquinones / Schwechten H.-W., Neeff R.; Bayer Ag. – № 526559; declared 4.08.1955; published 16.12.1958.

47. Hayashi, T. Derivatives of Anthraquinone. III. Synthesis of Acylaminoanthraquinones / T. Hayashi, Y. Fujino // *J. of the Society of Chem. Industry.* – 1954. – Vol. 57, Issue 11. – P. 824–826. doi: 10.1246/nikkashi1898.57.824
48. Computerized Prediction, Synthesis, and Antimicrobial Activity of New Amino–Acid Derivatives of 2–Chloro–N–(9,10–Dioxo–9,10–Dihydroanthracen–1–yl)acetamide / V. I. Zvarych, M. V. Stasevych, O. V. Stanko et al. // *Pharm. Chem. J.* – 2014. – Vol. 48, Issue 9. – P. 584–588. doi: 10.1007/s11094–014–1154–z
49. Synthesis and investigation of antioxidant activity of the dithiocarbamates derivatives of 9,10–anthracenedione / V. Zvarych, M. Stasevych, V. Lunin et al. // *Monatshfte für Chemie.* – 2016. – Vol. 147, Issue 12. – P. 2093–2101. doi: 10.1007/s00706–016–1839–y
50. Convenient Synthesis of 1–Hydrazinylanthracene–9,10–diones / M. V. Stasevych, V. I. Zvarych, V. V. Lunin et al. // *Rus. J. Org. Chem.* – 2017. – Vol. 53, Issue 3. – P. 468–469. doi: 10.1134/S1070428017030277
51. Berghot, M. A. Synthesis and biological activity of some heterocyclic systems containing anthraquinone / M. A. Berghot, M. A. Hanna, M. M. Girges // *Die Pharmazie.* – 1992. – Vol. 47, Issue 5. – P. 340–343.
52. Пат. 499260 СССР, С 07 С 49/68. Способ получения 4–замещенных 1, 2–антрахинонимидазолинов / Горелик М. В., Пучкова В. В., Хан И. Г.; заявитель и патентообладатель Предприятие ПЯ А–7850. – № 1973994 ; заявл. 07.12.1973 ; опубл. 15.01.1976, Бюл. № 2.
53. Pat. 2415937 USA. A Oxazole compounds of the anthraquinone series / Deinet J.; E. I. Pont de Nemours & Company, DeL, a corporation of Delaware Wilmington, No Drawing. – № 539028 ; declared 6.06.1944 ; published 18.02.1947.
54. Pat. 2245521 A USA. Dye stuffs of the anthraquinone series / Baumann F, Schwechten H.–W; Gen Aniline & Film Corp. – № 194602 ; declared 7.03. 1940 ; published 10.06.1941.
55. Pat. 475687 C Germany. Verfahren zur Darstellung von Kuepenfarbstoffen der Anthrachinonreih / Kunz M. A., Rosenberg G. V., Goffarje E.; Ig Farbenindustrie Ag. – № 192610028789 ; declared 14.08.1926 ; published 3.05. 1929.
56. Pat. 604279 C Germany. Verfahren zur Herstellung von Derivaten des Aminoanthrachinons / Nawiasky P, Stein B., Berthold E., Zell R.; Ig Farbeindustrie Ag. – № 193210045377 ; declared 24.09.1932 ; published 18.10. 1934.
57. Arient, J. Anthrachinonfarbstoffe VII. Cyclisierung von 1–Phenylamino–anthrachinonderivaten in der Aluminiumchloridschmelze / J. Arient, V. Slavik // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1969. – Vol. 34, Issue 11. – P. 3576–3587. doi: 10.1135/ccccc19693576
58. Pat. 4384119 A USA. Catalytically reductive ring closure for 1–acylamino–3,4–phthaloylacridones / Grelat M.; Ciba–Geigy Corporation. – № 06/340671 ; declared 19.01.1982 ; published 17.05.1983.
59. Pat. 1975248 A USA. Production of indanthrones / Bishop O. M., Perkins M. A.; Du Pont. – № 452122 ; declared 13.05.1930 ; published 2.10.1934.
60. Pat. 2091143 A USA. Dyeing by means of sulphuric esters of indanthrones / David F, Whyte A.; Olive Morgan Thomas, Barclays Bank Ltd, Ici Ltd. – № 530724 ; declared 10.06.1935 ; published 24.08.1937.
61. Pat. 2756234 A USA. Anthrapyridones / Elslager E. F.; Parke, Davis & Company, Detroit, Mich, a corporation of Michigan. – № 395833 ; declared 2.12.1953 ; published 24.07.1956.
62. Pat. 7828886 B2 USA. Anthrapyridone dyes and their preparation and use / Baettig K., Jan G.; Ilford Imaging Switzerland GmbH. – № 12/586548 ; declared 24.09.2009 ; published 9.11.2010.
63. Pat. 7655085 B2 USA. Thermally stable anthrapyridone / Shankarling G. S., Sivakumar K., Dhalla A. M.; Sabic Innovative Plastics Ip B.V. – № 10/678251 ; declared 22.12.2005 ; published 2.02.2010.
64. Fedenok, L. G. Two routes of heterocyclization of 2–alkynylantraquinone–1–diazonium salts. The synthesis of 1H–naphtho[2,3–h]cinnoline–4,7,12–trione / L. G. Fedenok, I. I. Barabanov, I. D. Ivanchikova // *Tetrahedron.* – 2001. – Vol. 57, Issue 7. – P. 1331–1334. doi: 10.1016/S0040–4020(00)01101–7
65. Gregoire, P. J. Reaction of imines of aminoanthraquinones with formaldehyde and alkenes / P. J. Gregoire, J. M. Mellor, G. D. Merriman // *Tetrahedron.* – 1995. – Vol. 51, Issue 21. – P. 6133–6144. doi: 10.1016/0040–4020(95)00270–1
66. Gaddam, V. Synthesis of polycyclic aminoanthraquinone, indole and pyridocarbazole derivatives through inter and intramolecular hetero Diels–Alder reaction : PhD Thesis / V. Gaddam. – India, University of Hyderabad, 2010. – 322 p.
67. Pat. 590163 C Germany. A process for the preparation of vat dyes of the anthraquinone / Wieners F.; Ig Farbenindustrie Ag. – № 1930590163D ; declared 5.06.1930 ; published 27.12.1933.
68. Synthesis and anti–inflammatory activity evaluation of some acridinyl amino antipyrine, acridinyl amino anthraquinone, acridino thiourea and thiazolino thiourea derivatives / S. M. Sondhi, V. K. Sharm, N. Singhal et al. // *Phosphorus, Sulfur & Silicon and the Rel. Elements.* – 2000. – Vol. 156, Issue 1. – P. 21–33. doi: 10.1080/10426500008044991
69. Nandi, B. K. Heterocyclic and Other Derivatives of Sulphanilamide / B. K. Nandi, K. Ganapathi // *Current Sci.* – 1940. – Vol. 4. – P. 177.
70. Pat. 20090247766 A1 USA. Substituted Nitrogen Heterocycles and Synthesis and Uses Thereof / Petasis N. A., Myslinska M.; University Of Southern California. – № 12/413,488 ; declared 27.03.2009 ; published 1.10. 2009.
71. Gaddam, V. A Rapid Intramolecular Imino Diels–Alder Reaction of Aminoanthraquinones with Citronellal or Prenylated Salicylaldehydes: Substituent Effect on Changing the Reaction Pathway from Diels–Alder to Ene–Type Cyclization / V. Gaddam, R. Meesala, R. Nagarajan // *Synthesis.* – 2007. – Vol. 2007, Issue 16. – P. 2503–2512. doi: 10.1055/s–2007–983790
72. Synthesis and spectroelectrochemical properties of two new dithienylpyrroles bearing anthraquinone units and their polymer films / W. Gang, F. Xiangkai, H. Jing, W. Liu et al. // *Electrochimica Acta.* – 2010. – Vol. 55, Issue 23. – P. 6933–6940. doi: 10.1016/j.electacta.2010.07.012
73. A New Route to Indazolone via Amidation Reaction of o–Carboxyazobenzene / Li Chengjie, Z. Tianyi, Z. Zhe et al. // *Organic Lett.* – 2012. – Vol. 14, Issue 2. – P. 479–481. doi: 10.1021/ol203020x
74. Synthesis of (1H–pyrrol–1–yl)anthracene–9,10–diones / V. I. Zvarych, M. V. Stasevych, V. V. Lunin et al. // *Chem. Heterocycl. Comp.* – 2016. – Vol. 52, Issue 6. – P. 421–423. doi: 10.1007/s10593–016–1904–9
75. Synthesis of Dialkyl 4–Ethoxy–2,5–dihydro–1–(9,10–dihydro–9,10–dioxoanthracen–1–yl)–5–oxo–1H–pyrrole–2,3–dicarboxylates / I. Yavari, A. R. Alborzi, S. Dehghan, F. Nourmohammadian // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements.* – 2005. – Vol. 180, Issue 2. – P. 625–631. doi: 10.1080/104265090517488
76. Slouka, J. Cyclization reactions of some o–acylphenylhydrazones / J. Slouka, V. Bekarek, A. Lycka // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications.* – 1982. – Vol. 47, Issue 06. – P. 1746–1756. doi: 10.1135/ccccc19821746
77. Pat. 2792397 A USA. Quinazoline–amino–anthraquinone dyestuffs / Ebel F, Randebruck R, Rupp W; Basf Ag. – № 12/413,488 ; declared 25.05.1955 ; published 14.05.1957.
78. Dash, B. Synthesis of Some New 2–Aryl–3–Hetaryl–4(3H)Quinazolones / B. Dash, E. K. Dora, P. S. Panda // *J. Ind. Chem. Soc.* – 1980. – Vol. 57, Issue 8. – P. 835–836.
79. The new 1,2,3–triazolylantracene–9,10–diones: synthesis and computer bioactivity screening / M. Stasevych, V. Zvarych, V. Lunin et al. // *Chem. & Chem. Tech.* – 2017. – Vol. 11, Issue 1. – P.1–9. doi: 10.23939/chcht11.01.001
80. Особливості тиюціанування 2–хлоро–N–(9,10–діоксо–9,10–дигідро–антрацен–1(2)–іл)ацетамідів та продукти їх перетворення / М. В. Стаєвич, В. І. Зварич, В. В. Лунін та ін. // *Вісник Національного університету «Львівська політехніка», Хімія, технологія речовин та їх застосування.* – 2016. – № 841. – С. 241–248.
81. Singh, I. P. Synthesis and anti–inflammatory activity of oxadiazolines thione hydrochlorides / I. P. Singh, A. K. Saxena, K. Shanker // *Ind. J. Chem. (B).* – 1986. – Vol. 25. – P. 838–843.

82. Savel'ev, V. A. Cyclization of N1(1-Anthraquinonyl)-N2-phenylthiourea into thiazole derivatives / V. A. Savel'ev, V. A. Loskutov // *Chem. of Heterocyclic Compounds*. – 1989. – Vol. 25, Issue 9. – P. 1066–1070. doi: 10.1007/bf00487313
83. Fluoride-selective colorimetric sensor based on thiourea binding site and anthraquinone reporter / Wu Fang-ying, Hu Mei-hua, Wu Yu-mei et al. // *Spectrochimica Acta, part A: Molecular and Biomolecular*. – 2006. – Vol. 65, Issue 3–4. – P. 633–637. doi: 10.1016/j.saa.2005.12.022
84. Pat. 898896 C Germany. Verfahren zur Herstellung von N-Carbothionverbindungen der Oxy-carboxy-phenylamine und ihrer Derivate / Priewe H., Hrynyschyn K.; Schering Ag. – № 1950SC001301; declared 23.02.1950; published 7.12.1953.
85. A Simple and Green Procedure for the Synthesis of N-Benzylthioureas / L. C. De Sequeira Aguiar, G. M. Viana, M. V. Dos Santos Romualdo et al. // *Lett. in Organic Chem.* – 2011. – Vol. 8, Issue 8. – P. 540–544. doi: 10.2174/157017811797249281
86. Yavari, I. Ionic liquids as green and recyclable solvents for the synthesis of N-substituted N'-aroylthioureas containing 9,10-anthraquinone moiety / I. Yavari, E. Kowsari // *J. Sulfur Chem.* – 2008. – Vol. 29, Issue 5. – P. 529–537. doi: 10.1080/17415990801911715
87. Desai, R. D. Synthesis of bis[N-substituted-N'-aroylthioureas]-9,10-anthraquinone / R. D. Desai, S. K. Dalal, A. R. Parikh // *J. Institution of Chem. (India)*. – 1990. – Vol. 62, Issue 1. – P. 16–18.
88. Synthesis of N-benzoyl-N'-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracene-1-yl)-thioureas and quantum-chemical analysis of the reaction passing / M. Stasevych, V. Zvarych, R. Musyanovych et al. // *Chemistry and Chemical Technol.* – 2014. – Vol. 8, Issue 2. – P. 135–140.
89. Computer prediction and synthesis of new azoles based on N-benzoyl-N'-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracene-1-yl)thioureas / V. Zvarych, M. Stasevych, O. Stanko et al. // *Chemine Technol.* – 2013. – Vol. 64, Issue 2. – P. 5–13. doi: 10.5755/j01.ct.64.2.6018
90. Synthesis of 2-(N-benzoylimino)-N-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracene-1-yl)thiazoles / M. V. Stasevych, V. I. Zvarych, O. V. Stan'ko et al. // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2014. – Vol. 49, Issue 12. – P. 1831–1833. doi: 10.1007/s10593-014-1437-z
91. Zvarych, V. I. Synthesis of New 1,5-substituted tetrazoles based on N-benzoyl-N'-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracenyl)thioureas / V. I. Zvarych, V. V. Lunin, M. V. Stasevych // *Вісник Національного університету «Львівська політехніка», Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – 2015. – № 812. – С. 192–196.
92. Inhibitors of Glutathione Reductase as Potential Antimalarial Drugs Kinetic Cooperativity and Effect of Dimethyl Sulphoxide on Inhibition Kinetics / R. M. Lueoend, J. H. McKie, K. T. Douglas et al. // *Enz. Inhibition*. – 1998. – Vol. 13, Issue 5. – P. 327–345. doi: 10.3109/14756369809021479
93. Sheu, S.-Y. Inhibition of xanthine oxidase by synthetic cytokinin analogues / S.-Y. Sheu, H.-C. Chiang // *Anticancer Res.* – 1997. – Vol. 17, Issue 5A. – P. 3293–3297.
94. Pat. 5385842 A USA. Anthraquinones as inhibitors of sulfide production from sulfate-reducing bacteria / Weimer P. J., Odom J. M., Cooling F. B., Anderson A. G.; E. I. Du Pont De Nemours And Company. – № 08/107439; declared 13.08.1993; published 31.01.1995.
95. Pat. 5500368 A USA. Finely divided anthraquinone formulations as inhibitors of sulfide production from sulfate-reducing bacteria / Tatnall R. E.; Bio-Technical Resources. – № 08/327331; declared 21.10.1994; published 9.03.1996.
96. Pat. 1994008738 A1 USA. Anthraquinone inhibition of methane production in methanogenic bacteria / Odom J. M.; Bio Tech Resources. – № 08/327331; declared 20.10.1993; published 28.04.1994.
97. Studies on Collagenase Inhibitors. II. Inhibitory Effects of Anthraquinones on Bacterial Collagenase / T. Tanaka, K. Metori, M. Satoshi, M. Hitoshi // *S. T. Yakugaku Zasshi*. – 1990. – Vol. 110, Issue 9. – P. 688–692. doi: 10.1248/yakushi1947.110.9.688
98. Pat. 1813264 A1 USA. Colorants for keratin fibers / Schmenger J., Aeby J., Kujawa J.; Wella Aktiengesellschaft. – № 20060001683; declared 27.01.2006; published 1.08.2007.
99. Lieber, M. A. Final Report on the Safety Assessment of Disperse Violet / M. A. Lieber // *J. Am. Coll. Toxicol.* – 1991. – Vol. 10, Issue 1. – P. 103–111. doi: 10.3109/10915819109078626
100. Pat. 7632682 USA. Anthraquinone colorant compositions and methods for producing the same / Hong X. M., Mahaffey R. L., Stephens E. B., VanDahm R. A.; Milliken & Company. – № 11/007453; declared 8.12.2004; published 15.12.2009.
101. Pat. 5520707 A USA. Methods for dyeing hair with anthraquinone hair dyes having a quaternary ammonium side chain / Lim M., Stasaitis L., Pan Y.-G.; Clairol, Inc. – № 11/007453; declared 7.08.1995; published 28.05.1996.
102. Two approaches for assessing human safety of disperse / L. C. Haws, B. A. Jackson, D. Turnbull, W. E. Dressier // *Regul. Toxicol. Pharmacol.* – 1994. – Vol. 19, Issue 1. – P. 80–96. doi: 10.1006/rtp.1994.1007
103. Pat. 4615593 A USA. Fluorescent non-optical corneal color change device / Neefe C. W.; Neefe Charles W. – № 11/007453; declared 19.08.1985; published 7.10.1986.
104. Pat. 4196294 A USA. Orange anthrapyridine monomeric colorants and colorant precursors / Bunes L. A.; Dynapol. – № 05/900835; declared 28.04.1978; published 1.04.1980.
105. LEDGINS, non-catalytic site inhibitors of HIV-1 integrase: a patent review (2006–2014) / J. Demeulemeester, P. Chaltin, A. Marchand et al. // *Expert. Opin. Ther. Pat.* – 2014. – Vol. 24, Issue 6. – P. 609–632. doi: 10.1517/13543776.2014.898753
106. Anthraquinones as a new class of antiviral agents against human immunodeficiency virus / R. F. Schinazi, C. K. Chu, J. R. Babu et al. // *Antiviral Res.* – 1990. – Vol. 13, Issue 5. – P. 265–272. doi: 10.1016/0166-3542(90)90071-E
107. Onken, D. *Antibiotika: Chemie und Anwendung* / Onken D. – Berlin: Akademie-Verlag, 1990 – 128 p.
108. Pat. 8420861 B2 USA. Anti-tumor compounds derived from 1,4,5,8-tetrachloroanthraquinone / Ishmael D. R.; D. R. Ishmael. – № 60/980,216; declared 16.10.2008; published 16.04.2013.
109. Synthesis of aminoanthraquinone derivatives and their in vitro evaluation as potential anticancer drugs / J. Katzhendler, K.-F. Gean, G. Bar-Ad et al. // *Eur. J. Med. Chem.* – 1989. – Vol. 24, Issue 1. – P. 23–30. doi: 10.1016/0223-5234(89)90159-1
110. Pat. 5344841 A USA. Bis-(hydroxylakylamino)-anthraquinone inhibitors of protein kinase C / Jiang J. B., Johnson M. G.; Sphinx Pharmaceuticals Corporation. – № 07/859514; declared 30.10.1991; published 6.09.1994.
111. Pat. 4296030 A USA. Metal chelates of 1,4-bis(substituted-amino)-5,8-dihydroxy-anthraquinones / Lang S. A., Murdock K. C.; American Cyanamid Company. – № 06/138620; declared 9.04.1980; published 20.10.1981.
112. Иммуностимуляторы. II. Синтез и иммунотропная активность некоторых производных антрахинонов / Л. А. Литвинова, Г. В. Лемпарт, Т. О. Филиппова, О. В. Жук // *Хим.-фарм. журн.* – 1978. – Т. 12, № 11. – С. 65–67.
113. Miyamoto, H. In vitro chemosensitivity and radiosensitivity of an adriamycin-resistant subline of human small cell lung cancer cells / H. Miyamoto // *Acta Med. Okayama*. – 1986. – Vol. 40. – P. 75–81.
114. Fabio, P. F. Bisamidines of 2,6-diaminoanthraquinone as antiamebic agents / P. F. Fabio, T. L. Fields, Y. Lin // *J. Med. Chem.* – 1978. – Vol. 21, Issue 3. – P. 273–276. doi: 10.1021/jm00201a007
115. Winkelmann, E. Chemotherapeutically active anthraquinones. I. Aminoanthraquinones / E. Winkelmann, W. Raetner // *Arzneim-Forsch.* – 1979. – Vol. 29, Issue 10. – P. 1504–1509.
116. Stringfellow, D. A. Antiviral and Interferon-Inducing Properties of 1,5-Diamino Anthraquinones / D. A. Stringfellow, S. D. Weed, G. E. Underwood // *Antimicrob. Agents Chemother.* – 1979. – Vol. 15, Issue 1. – P. 111–118. doi: 10.1128/AAC.15.1.111
117. Pat. 3983248 A USA. Bis(aminoalkylsulfamoyl)anthraquinone antiviral agents / Grisar J. M., Sill A. D., Fleming R. W.; Richardson-Merrell Inc. – № 777885; declared 6.08.1971; published 28.09.1976.
118. Synthesis and pharmacological properties of new aminoacylaminoanthraquinones / L. A. Litvinova, S. A. Lyakhov, S. A. Andronati et al. // *Pharmac. Chem. J.* – 1998. – Vol. 32, Issue 12. – P. 637–640. doi: 10.1007/BF02641313

119. Pat. 4617319 A USA. Method of treating multiple sclerosis / Kerwar S. S., Sloboda A. E., Ridge S. C.; American Cyanamid Company. – № 744370; declared 13.06.1985; published 14.10.1986.
120. Pat. 0154117 A1 USA. Use of 1,4 bis(substituted) anthraquinones for the manufacture of immunosuppressive / Murdock K. C., Durr F. E., Wang B. S.; American Cyanamid Company. – № 19850100307; declared 14.01.1985; published 11.09.1985.
121. Pribytkova, A. N. Synthesis and biological activity of some nitrogen-containing analogs of emodin / A. N. Pribytkova // Chem. of Natural Compounds. – 1995. – Vol. 31, Issue 3. – P. 415–416. doi: 10.1007/BF01165219
122. Pat. 4975459 USA. Microbicidal and plant growth regulating compounds / Mehta R. J., Swithenbank C., Lieder Z., Bowers–Dairies M. M., Young D. H., Lange B. C.; Rohm And Haas Company. – № 450127; declared 13.12.1989; published 4.12.1990.
123. Pat. 4864018 A USA. Anthraquinone derivatives and their use as protein absorbents / Stead C. V., Burton S. J., Lowe C. R.; Imperial Chemical Industries Plc. – № 885146; declared 14.07.1986; published 5.09.1989.
124. Antiinflammatory and analgesic activity evaluation of heterocyclic compounds synthesized by the reaction of 4-isothiocyanato-4-methyl-2-pentanone with amines / S. M. Sondhi, V. K. Sharma, V. K. Singhal et al. // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. – 2000. – Vol. 156, Issue 1. – P. 21–33. doi: 10.1080/10426500008044991
125. Синтез и изучение фармакологической активности замещенных амидов 2-антрахинонсуццинаминовой кислоты / С. Я. Сальникова, Т. В. Ильина, Н. С. Журавлев, А. И. Вердян // Хим.-фарм. журн. – 1990. – Т. 24, № 5. – С. 204–406.
126. Singh, I. P. Newer indolythiazolidinones as potent antiinflammatory agents / I. P. Singh, A. K. Saxena, K. Shanker // Ind. J. Chem., Sec. B : Org. Chem. Including Med. Chem. – 1986. – Vol. 25 B, Issue 8. – P. 838–843.
127. Синтез и фармакологическая активность производных антрахинонмалоновой кислоты / С. М. Дроговоз, В. В. Слишков, С. Е. Ранхель и др. // Фарм. журн. – 1992. – Т. 4. – С. 43–47.
128. Yen, G.-C. Antioxidant activity of anthraquinones and anthrone / G.-C. Yen, P.-D. Duh, D.-Y. Chuang // Food Chem. – 2000. – Vol. 70, Issue 4. – P. 437–441. doi: 10.1016/S0308-8146(00)00108-4
129. Synthesis and cytostatic activity of some sulfamido-anthraquinones / M. Teijeira, L. Santana, E. Uriarte et al. // Farmaco. – 1996. – Vol. 51, Issue 6. – P. 447–450.
130. Koyama, J. Anti-infective quinone derivatives of recent patents / J. Koyama // Recent. Pat. Antiinfect. Drug. Discov. – 2006. – Vol. 1, Issue 1. – P. 113–125. doi: 10.2174/157489106775244073
131. Javed, T. A synthesis of potential new antiarrhythmic agents / T. Javed, G. F. J. Shattat // Heterocyclic Chem. – 2005. – Vol. 42, Issue 2. – P. 217–220. doi: 10.1002/jhet.5570420206
132. Naphtho[1,2-d]thiazol-2-ylamine (SKA-31), a New Activator of KCa2 and KCa3.1 Potassium Channels, Potentiates the Endothelium-Derived Hyperpolarizing Factor Response and Lowers Blood Pressure and Lowers Blood Pressure / A. Sankaranarayanan, G. Raman, C. Busch et al. // Molecular Pharmacol. – 2009. – Vol. 75, Issue 2. – P. 281–295. doi: 10.1124/mol.108.051425
133. Amide derivatives of ethacrynic acid : Synthesis and evaluation as antagonists of Wnt/ β -catenin signaling and CLL cell survival / G. Jin, L. Desheng, Y. Shiyin et al. // Bioorg. & Med. Chem. Lett. – 2009. – Vol. 19, Issue 3. – P. 606–609. doi: 10.1016/j.bmcl.2008.12.067
134. New fluorescent method for the histochemical detection of dipeptidyl peptidase IV using glycyl-l-prolyl-2-anthraquinonyl hydrazide as substrate / A. Dikov, M. Dimitrova, R. Krieg, K. Halbhuber // J. Cellular & Mol. Biol. – 2004. – Vol. 50. – P. 553–558.
135. Novel anthraquinone-based derivatives as potent inhibitors for receptor tyrosine kinases / M. Stasevych, V. Zvarych, V. Lunin et al. // Ind. J. of Pharm. Sci. – 2015. – Vol. 77, Issue 5. – P. 634–637. doi: 10.4103/0250-474X.169062
136. Platelet aggregation under the influence of some dithiocarbamate derivatives of 9,10-anthracenedione / T. I. Halenova, I. V. Nikolaeva, M. V. Stasevych et al. // Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci. – 2017. – Vol. 8, Issue 1. – P. 1626–1632.

References

- Gorelik, M. V. (1983). *Khimiia antrakhinonov i ikh proizvodnykh*. Moscow: Khimiia, 294.
- Fain, V. Ya. (1999). *9,10-antrakhinony i ikh primeneniie*. Moscow: Tcentr fotokhimi, 92.
- Gouda, M. A., Berghot, M. A., Shoeib, A., Elattar, K. M., Khalil, A. M. (2010). Chemistry of 2-aminoanthraquinones. *Turkish Journal of Chemistry*, 34, 651–709. doi: 10.3906/kim-0912-333
- Vorozhtsov, N. N. (1955). *Osnovy sinteza promezhutochnykh produktov i krasitelei*. Moscow: GosTehHimIzdat, 840.
- Efros, L. S., Gorelik, M. V. (1979). *Khimiia i tekhnologiiia promezhutochnykh produktov*. Leningrad: Khimiia, 544.
- Sharma, R. K., Salunkhe, M. M. (1999). Solid-liquid phase transfer catalytic reaction of l-aminoanthraquinone with alkyl halides: A case of N-alkylation. *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry*, 38 (2), 210–211.
- Niedziakowski, P., Ossowski, T., Majewski, R., Nowakowska, Z., Schroeder, G. (2011). Thiol-functionalized anthraquinones: mass spectrometry and electrochemical studies. *Monatshefte fuer Chemie*, 142 (11), 1121–1129. doi: 10.1007/s00706-011-0623-2
- Krasnokutskaya, E. A., Semenischeva, N. I., Filimonov, V. D., Knochel, P. (2007). A New, One-Step, Effective Protocol for the Iodination of Aromatic and Heterocyclic Compounds via Aprotic Diazotization of Amines. *Synthesis*, 2007 (1), 81–84. doi: 10.1055/s-2006-958936
- Yavari, I., Kowsari, E. (2007). Ionic liquids as novel and recyclable reaction media for N-alkylation of amino-9,10-anthraquinones by trialkyl phosphites. *Tetrahedron Letters*, 48 (21), 3753–3756. doi: 10.1016/j.tetlet.2007.03.077
- Deinet, J. (1937). *1,3-dihalogen-2-monomethylamino-anthraquinones and process for preparing same*. Pat. US 2091235 (A); declared 22.08.1935; published 22.08.1937.
- Bien, H.-S., Stawitz, J., Wunderlich, K. (2000). Anthraquinone Dyes and Intermediates. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. doi: 10.1002/14356007.a02_355
- Getautis, V., Dashkyavichene, M., Paulauskaite, I., Stanisauskaite, A. (2005). Study of the Products from Reaction of 1(2)-Aminoanthraquinones with 1-Chloro-2,3-Epoxypropane. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 41 (4), 426–436. doi: 10.1007/s10593-005-0165-9
- Arai, S., Kato S., Hida, M. B. (1985). Anthraquinone pharmaceutical compounds and uses therefor. *Journal of the Chemical Society of Japan*, 58, 1458–1463. doi: 10.1246/bcsj.58.1458
- Slavik, V., Arient, J. (1975). Substitution of NH hydrogen in nitrogen derivatives of polycyclic hydrocarbons and quinones. *Research Institute of Organic Syntheses, Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 40 (4), 1193–1198. doi: 10.1135/cccc19751193
- Denisov, V. I., Tkachenko, T. V., Grechneva, S. A. (2002). *Khimiia i Khimicheskaiia Tekhnologiiia*, 45 (6), 39–42.
- Franc, J. V., Koudelkova, V. J. (1979). Thin-layer chromatography of aromatic amines and their derivatives after reactions with 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene. *Chromatography*, 170 (1), 89–97. doi: 10.1016/S0021-9673(00)84241-7
- Lown, J. W. (1988). *Anthracycline and Anthracendione-based Anticancer Agents*. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo: Elsevier Science Publ. B.V., 752.
- Reubke, K.-J., Stawitz, J. (1983). *Process for the preparation of dianthraquinonylamines*. Pat. US 4382034 (A); declared 14.09.1981; published 3.05.1983.
- Dixit, A. N., Dhalla, A. M. (2004). *Method for preparation of an anthraquinone colorant composition*. Pat. US 6861541; declared 01.03. 2005; published 15.01.2004.
- Pearson, A. L., Roush, W. J. (1999). *Handbook of Reagents for Organic Synthesis: Activating Agents and Protecting Groups*. Chichester: John Wiley and Sons, 9–16.

21. Greene, T. W., Wuts, P. G. M. (1999). *Protective Groups in Organic Synthesis*. New York: Wiley, 150.
22. Kobayashi, K., Nagato, S., Kawahita, M. (1995). Synthesis of 1-Formyl-1,2-dihydroquinoline Derivatives by a Lewis Acid-Catalyzed Cyclization of o-(1-Hydroxy-2-alkenyl)phenyl Isocyanides. *Chemical Letters*, 24 (7), 575–576. doi: 10.1246/cl.1995.575
23. Chen, B. C., Bendorz, M. S., Zhao, R., Sundeen, J. E., Chen, P., Shen Z., Skoumbourdis, A. P., Barrish, J. C. (2000). A new facile method for the synthesis of 1-arylimidazole-5-carboxylates. *Tetrahedron Letters*, 41 (29), 5453–5456. doi: 10.1016/S0040-4039(00)00910-2
24. Lei, M., Ma, L., Hu, L., (2010). A convenient one-pot synthesis of formamide derivatives using thiamine hydrochloride as a novel catalyst. *Tetrahedron Letters*, 51 (32), 4186–4188. doi: 10.1016/j.tetlet.2010.06.005
25. Hofle, G., Steglisch, W., Vorbruggen, H. (1978). 4-Dialkylaminopyridines as Highly Active Acylation Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 17 (8), 569–583. doi: 10.1002/anie.197805691
26. Saravanan, P., Singh, V. K. (1999). An efficient method for acylation reactions *Tetrahedron Letters*, 40 (13), 2611–2614. doi: 10.1016/S0040-4039(99)00229-4
27. Vedejs, E., Diver, S. T. (1993). Tributylphosphine: a remarkable acylation catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 115 (8), 3358–3359. doi: 10.1021/ja00061a056
28. Yadav, V. K., Babu, U. G., Mittal, M. (2001). An efficient method for acylation reactions. *Tetrahedron*, 57, 7047–7051. doi: 10.1016/S0040-4020(01)00677-9
29. Shallenberg, E. E., Calvin, M. J. (1955). Ethyl Thioltrifluoroacetate as an Acetylating Agent with Particular Reference to Peptide. *Journal of the American Chemical Society*, 77 (10), 2779–2783. doi: 10.1021/ja01615a032
30. Staab, N. A., Walther, G., Rohr, W. (1962). Synthese von Carbonsäureanhydriden nach der Imidazolidmethode. *Chemische Berichte*, 95 (8), 2073–2075. doi: 10.1002/cber.19620950832
31. Keumi, T., Shimada, M., Kitajima, H. B. (1990). 2-(Trifluoroacetyloxy)pyridine as a Mild Trifluoroacetylating Reagent of Amines and Alcohols. *Chemical Society of Japan*, 63 (8), 2252–2256. doi: 10.1246/bcsj.63.2252
32. Forbus, T. R., Taylor, S. L., Martin, J. C. (1987). Reactions of the readily accessible electrophile, trifluoroacetyl triflate: a very reactive agent for trifluoroacetylations at oxygen, nitrogen, carbon, or halogen centers. *Journal of Organic Chemistry*, 52 (19), 4156–4159. doi: 10.1021/jo00228a002
33. Waki, J., Mainhofer, J. (1977). Efficient preparation of N-alpha-formylamino acid tert-butyl esters. *Journal of Organic Chemistry*, 42 (11), 2019–2020. doi: 10.1021/jo00431a046
34. Chen, F. M., Benoiton, N. L. (1979). A general method for formylating sensitive amino acid esters. *Synthesis*, 1979 (09), 709–710. doi: 10.1055/s-1979-28805
35. Chandra, S. A. C., Kumar, A. R., Sathian, G. (2009). Facile N-formylation of amines using Lewis acids as novel catalysts. *Tetrahedron Letters*, 50 (50), 7099–7101. doi: 10.1016/j.tetlet.2009.10.006
36. Zhan, J., Gunatilaka, A. A. L. (2008). Facile N-formylation of amines using Lewis acids as novel catalysts. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 16 (9), 5085–5089. doi: 10.1016/j.bmc.2008.03.030
37. Niu, H.-T., Su, D. X. (2008). A simple yet highly selective colorimetric sensor for cyanide anion in an aqueous environment. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 6 (17), 3038–3040. doi: 10.1039/B808589G
38. Saeed, A., Javed, I. J. (1987). A new acylation catalyst. *Journal of the Chemical Society – Series Chemical Communications*, 2, 114–115. doi: 10.1039/C39870000114
39. Kazankov, M. V., Ginodman, L. G., Mustafina, M. Ya. (1981). *Zhurnal organicheskoi i farmatsevticheskoi khimii*, 17 (2), 306–313.
40. Zvarych, V. I., Stasevych, M. V., Lunin, V. V., Novikov, V. P., Vovk, M. V. (2015). N-Acylation of amino-9,10-anthraquinones by system of strong carboxylic acid – ammonium thiocyanate. *Zhurnal organicheskoi ta farmatsevticheskoi khimii*, 13 (2), 35–40.
41. Genta, G. R. (1969). *Anthraquinone dyestuff manufacture*. Pat. US 3426047 (A); declared 4.03.1965; published 4.02.1969.
42. Mukhina, O. A., Kumar B. N. N., Arisco, T. M., Valiulin, R. A., Metzler, G. A., Kutateladze, A. G. (2011). Rapid Photoassisted Access to N,O,S-Polyheterocycles with Benzoazocine and Hydroquinoline Cores: Intramolecular Cycloadditions of Photogenerated Azaxylenes. *Angewandte Chemie, International Edition*, 50 (40), 9423–9428. doi: 10.1002/anie.201103597
43. Barasch, D., Zipori, O., Ringel, I., Ginsburg, I., Samunid, A., Katzhendler, J. (1999). Novel anthraquinone derivatives with redox-active functional groups capable of producing free radicals by metabolism: are free radicals essential for cytotoxicity? *European Journal of Medicinal Chemistry*, 34 (7–8), 597–616. doi: 10.1016/S0223-5234(00)80029-X
44. Collier, D. A., Neidle, S. (1988). Synthesis, molecular modeling, DNA binding, and antitumor properties of some substituted amidoanthraquinones. *Journal of Medicinal Chemistry*, 31 (4), 847–857. doi: 10.1021/jm00399a028
45. Koeberle, K. (1934). *Production of amino-acylaminoanthraquinones*. Pat. US 1966125 (A); declared 3.11.1932; published 10.07.1934.
46. Schwechten, H.-W., Neeff, R. (1958). *Process for the production of acylamino-amino-anthraquinones*. Pat. US 2864823 (A); declared 4.08.1955; published 16.12.1958.
47. Hayashi, T., Fujino, Y. (1954). Derivatives of Anthraquinone. III. Synthesis of Acylaminoanthraquinones. *The Journal of the Society of Chemical Industry*, 57 (11), 824–826. doi: 10.1246/nikkashi1898.57.824
48. Zvarych, V. I., Stasevych, M. V., Stanko, O. V., Komarovskaya-Porokhnyavets, E. Z., Poroikov, V. V., Rudik, A. V., Lagunin, A. A., Vovk, M. V., Novikov, V. P. (2014). Computerized Prediction, Synthesis, and Antimicrobial Activity of New Amino-Acid Derivatives of 2-Chloro-N-(9,10-Dioxo-9,10-Dihydroanthracen-1-yl)acetamide. *The Pharmaceutical and Chemical Journal*, 48 (9), 584–588. doi: 10.1007/s11094-014-1154-z
49. Zvarych, V., Stasevych, M., Lunin, V., Deniz, N. G., Sayil, C., Ozyurek, M., Guclu, K., Vovk, M., Novikov, V. (2016). Synthesis and investigation of antioxidant activity of the dithiocarbamates derivatives of 9,10-anthracenedione. *Monatshefte für Chemie*, 147 (12), 2093–2101. doi: 10.1007/s00706-016-1839-y
50. Stasevych, M. V., Zvarych, V. I., Lunin, V. V., Vovk, M. V., Novikov, V. P. (2017). Convenient Synthesis of 1-Hydrazinylanthracene-9,10-diones. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 53 (3), 468–469. doi: 10.1134/S1070428017030277
51. Berghot, M. A., Hanna, M. A., Girges, M. M. (1992). Synthesis and biological activity of some heterocyclic systems containing anthraquinone. *Die Pharmazie*, 47 (5), 340–343.
52. Gorelik, M. V., Puchkova, V. V., Khan, I. G. (1976). *Sposob poluchenii 4-zameshchennykh 1,2-antrakhinimidazolinov*. Pat. USSR 499260, C07C 49/68; declared 07.12.1973; published 15.01.1976.
53. Deinet, J. (1947). *A Oxazole compounds of the anthraquinone series*. Pat. US 2415937; declared 6.06.1944; published. 18.02.1947.
54. Baumann, F., Schwechten, H.-W. (1941). *Dye stuffs of the anthraquinone series*. Pat. US 2245521 (A); declared 7.03.1940; published. 10.06.1941.
55. Kunz, M. A., Rosenberg, G. V., Goffarje, E. (1929). *Verfahren zur Darstellung von Kuepenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*. Pat. Germany 475687 (C); declared 14.08.1926; published 3.05.1929.
56. Nawiasky, P., Stein, B., Berthold, E., Zell, R. (1934). *Verfahren zur Herstellung von Derivaten des Aminoanthrachinons*. Pat. Germany 604279 (C); declared 24.09.1932; published 18.10. 1934.
57. Arient, J., Slavik, V. (1969). Anthrachinonfarbstoffe VII. Cyclisierung von 1-Phenylamino-anthrachinonderivaten in der Aluminiumchloridschmelze. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 34 (11), 3576–3587. doi: 10.1135/cccc19693576
58. Grelat, M. (1983). *Catalytically reductive ring closure for 1-acylamino-3,4-phthaloylacridones*. Pat. US 4384119 (A); declared 19.01.1982; published 17.05.1983.
59. Bishop, O. M., Perkins, M. A. (1934). *Production of indanthrones*. Pat. US 1975248 (A); declared 13.05.1930; published 2.10.1934.
60. Thomas, O. M., David, F., Whyte, A. (1937). *Dyeing by means of sulphuric esters of indanthrones*. Pat. US 2091143 (A); declared 10.06.1935; published 24.08.1937.

61. Elslager, E. F. (1956). *Anthrapyridones*. US Pat. 2756234 (A); declared 2.12.1953; published 24.07.1956.
62. Baettig, K., Jan, G. (2010). *Anthrapyridone dyes and their preparation and use*. Pat. US 7828886 (B2); declared 24.09.2009; published 9.11.2010.
63. Shankarling, G. S., Sivakumar, K., Dhalla, A. M. (2010). *Thermally stable anthrapyridone*. Pat. US 7655085 (B2); declared 22.12.2005; published 2.02.2010.
64. Fedenok, L. G., Barabanov, I. I., Ivanchikova, I. D. (2001). Two routes of heterocyclization of 2-alkynylantraquinone-1-diazonium salts. The synthesis of 1H-naphtho[2,3-h]cinoline-4,7,12-trione. *Tetrahedron*, 57 (7), 1331–1334. doi: 10.1016/S0040-4020(00)01101-7
65. Gregoire, P. J., Mellor, J. M., Merriman, G. D. (1995). Reaction of imines of aminoanthraquinones with formaldehyde and alkenes. *Tetrahedron*, 51 (21), 6133–6144. doi: 10.1016/0040-4020(95)00270-1
66. Gaddam, V. (2010). *Synthesis of polycyclic aminoanthraquinone, indole and pyridocarbazole derivatives through inter and intramolecular hetero Diels-Alder reaction*. PhD Thesis. India, University of Hyderabad, 322.
67. Wieners, F. (1933). *A process for the preparation of vat dyes of the anthraquinone*. Pat. Germany 590163 (C); declared 5.06.1930; published 27.12.1933.
68. Sondhi, S. M., Sharm, V. K., Singhal, N., Verma, R. P., Shukla, R., Raghur, R., Dubey, M. P. (2000). Synthesis and anti-inflammatory activity evaluation of some acridinyl amino antipyrine, acridinyl amino anthraquinone, acridino thiourea and thiazolino thiourea derivatives. *Phosphorus, Sulfur & Silicon and the Related Elements*, 156 (1), 21–33. doi: 10.1080/10426500008044991
69. Nandi, B. K., Ganapathi, K. (1940). Heterocyclic and Other Derivatives of Sulphanilamide. *Current Science*, 4, 177.
70. Petasis, N. A., Myslinska, M. (2009). *Substituted Nitrogen Heterocycles and Synthesis and Uses Thereof*. Pat. US 20090247766 (A1); declared 27.03.2009; published 1.10. 2009.
71. Gaddam, V. A., Meesala, R., Nagarajan, R. (2007). Rapid Intramolecular Imino Diels-Alder Reaction of Aminoanthraquinones with Citronellal or Prenylated Salicylaldehydes: Substituent Effect on Changing the Reaction Pathway from Diels-Alder to Ene-Type Cyclization. *Synthesis*, 2007 (16), 2503–2512. doi: 10.1055/s-2007-983790
72. Gang, W., Xiangkai, F., Jing H., Liu, W., Du, Q. (2010). Synthesis and spectroelectrochemical properties of two new dithienylpyrroles bearing anthraquinone units and their polymer films. *Electrochimica Acta*, 55 (23), 6933–6940. doi: 10.1016/j.electacta.2010.07.012
73. Li, Ch., Tianyi, Z., Zhe, Z., L. Xiujun, Zhao, Y., Zhang, B, Feng, Y. (2012). A New Route to Indazolone via Amidation Reaction of o-Carboxyazobenzene. *Organic Letters*, 14 (2), 479–481. doi:10.1021/ol203020x
74. Zvarych, V. I., Stasevych, M. V., Lunin, V. V., Vovk, M. V., Novikov, V. P. (2016). Synthesis of (1H-pyrrol-1-yl)anthracene-9,10-diones. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 52 (6), 421–423. doi: 10.1007/s10593-016-1904-9
75. Yavari, I., Alborzi, A. R., Dehghan, S., Nourmohammadian, F., (2005). Synthesis of Dialkyl 4-Ethoxy-2,5-dihydro-1-(9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracen-1-yl)-5-oxo-1H-pyrrole-2,3-dicarboxylates. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 180 (2), 625–631. doi: 10.1080/104265090517488
76. Slouka, J., Bekarek, V., Lycka, A. (1982). Cyclization reactions of some o-acylphenylhydrazon. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 47 (06), 1746–1756. doi: 10.1135/cccc19821746
77. Ebel, F., Randebruck, R., Rupp, W. (1957). *Quinazoline-amino-anthraquinone dyestuff*. Pat. US 2792397 (A); declared 25.05.1955; published 14.05.1957.
78. Dash, B., Dora, E. K., Panda, P. S. (1980). Synthesis of some new 2-aryl-3-hetaryl-4(3H)quinazolones. *Journal of the Indian Chemical Society*, 57 (8), 835–836.
79. Stasevych, M., Zvarych, V., Lunin, V., Vovk, M., Novikov, V. (2017). The new 1,2,3-triazolylantracene-9,10-diones: synthesis and computer bioactivity screening. *Journal of Modern Chemistry & Chemical Technology*, 11 (1), 1–9. doi: 10.23939/chcht11.01.001
80. Stasevych, M. V., Zvarych, V. I., Lunin, V. V., Vovk, M. V., Novikov, V. P. (2016). *Visnyk Natsionalnoho universytetu „Lvivska politekhnika“, Khimiia, tekhnolohiia rechovyn ta yikh zastosuvannia*, 841, 241–248.
81. Singh, I. P., Saxena, A. K., Shanker, K. (1986). Synthesis and anti-inflammatory activity of oxadiazolines thione hydrochlorides. *Indian Journal of Chemistry – Section B*, 25, 838–843.
82. Savel'ev, V. A., Loskutov, V. A. (1989). Cyclization of N1(1-Anthmquinonyl)-N2-phenylthiourea into thiazole derivatives. *Chemistry of Heterocyclic compounds*, 25 (9), 1066–1070. doi: 10.1007/bf00487313
83. Fang-ying, W., Mei-hua, H., Yu-mei, Wu, Xiao-fang T., Yong-qiang, Z., Zhao-jun, J. (2006). Fluoride-selective colorimetric sensor based on thiourea binding site and anthraquinone reporter. *Spectrochimica Acta, part A: Molecular and Biomolecular*, 65 (3–4), 633–637. doi: 10.1016/j.saa.2005.12.022
84. Prieue, H., Hrynyschyn, K. (1953). *Verfahren zur Herstellung von N-Carbothionverbindungen der Oxy-carboxy-phenylamine und ihrer Derivate*. Pat. Germany 898896 (C); declared 23.02.1950; published 7.12.1953.
85. De Sequeira Aguiar, L. C., Viana, G. M., Dos Santos Romualdo, M. V., Costa, M. V., Bonato B. S. (2011). A Simple and Green Procedure for the Synthesis of N-Benzylthioureas. *Letters in Organic Chemistry*, 8 (8), 540–544. doi: 10.2174/157017811797249281
86. Yavari, I., Kowsari, E. (2008). Ionic liquids as green and recyclable solvents for the synthesis of N-substituted N⁺-aroylthioureas containing 9,10-anthraquinone moiety. *Journal of Sulfur Chemistry*, 29 (5), 529–537. doi: 10.1080/10426500801911715
87. Desai, R. D., Dalal, S. K., Parikh, A. R. (1990). Synthesis of bis[N-substituted-N⁺-aroylthioureas]-9,10-anthraquinone. *Journal Institution of Chemistry (India)*, 62 (1), 16–18.
88. Stasevych, M., Zvarych, V., Musyanovych, R., Novikov, V., Vovk, M. (2014). Synthesis of N-benzoyl-N⁺-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracene-1-yl)-thioureas and quantum-chemical analysis of the reaction passing. *Chemistry and Chemical Technology*, 8 (2), 135–140.
89. Zvarych, V., Stasevych, M., Stanko, O., Novikov, V., Vovk, M., Poroikov, V., Solovyov O. (2013). Computer prediction and synthesis of new azoles based on N-benzoyl-N⁺-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-1-yl)thioureas. *Chemine Technologija*, 64 (2), 5–13. doi: 10.5755/j01.ct.64.2.6018
90. Stasevych, M. V., Zvarych, V. I., Stan'ko, O. V., Vovk, M. V., Novikov, V. P. (2014). Synthesis of 2-(N-benzoylimino)-N-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-1-yl)thiazoles *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 49 (12), 1831–1833. doi: 10.1007/s10593-014-1437-z
91. Zvarych V. I., Lunin V. V., Stasevych M. V. (2015). Synthesis of New 1,5-substituted tetrazoles based on N-benzoyl-N⁺-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracenyl)thioureas. *Visnyk Natsionalnoho universytetu „Lvivska politekhnika“, Khimiia, tekhnolohiia rechovyn ta yikh zastosuvannia*, 812, 192–196.
92. Luond, R. M., McKie, J. H., Douglas, K. T., Dascombe, M. J. et al. (1998). Inhibitors of Glutathione Reductase as Potential Antimalarial Drugs Kinetic Cooperativity and Effect of Dimethyl Sulphoxide on Inhibition Kinetics. *Journal of Enzyme Inhibition*, 13 (5), 327–345. doi: 10.3109/14756369809021479
93. Sheu, S.-Y., Chiang, H.-C. (1997). Inhibition of xanthine oxidase by synthetic cytokinin analogues. *Anticancer Research*, 17 (5A), 3293–3297.
94. Weimer, P. J., Odom, J. M., Cooling, F. B., Anderson, A. G. (1995). *Anthraquinones as inhibitors of sulfide production from sulfate-reducing bacteria*. Pat. US 5385842 (A); declared. 13.08.1993; published 31.01.1995.
95. Tatnall, R. E. (1996). *Finely divided anthraquinone formulations as inhibitors of sulfide production from sulfate-reducing bacteria*. Pat. US 5500368 (A); declared 21.10.1994; published 9.03. 1996.
96. Odom, J. M. (1994). *Anthraquinone inhibition of methane production in methanogenic bacteria*. Pat. US 1994008738 (A1); declared 20.10.1993; published 28.04.1994.
97. Tanaka, T., Metori K., Satoshi, M., Hitoshi, M. (1990). Studies on Collagenase Inhibitors. II. Inhibitory Effects of Anthraquinones on Bacterial Collagenase. *Yakugaku Zasshi*, 110 (9), 688–92. doi: 10.1248/yakushi1947.110.9_688
98. Schmenger, J., Aeby, J., Kujawa, J. (2007). *Colorants for keratin fibers*. Pat. US1813264 (A1); declared 27.01.2006; published 1.08.2007.
99. Lieber, M. A. (1991). Final Report on the Safety Assessment of Disperse Violet. *Journal of the American College of Toxicology*, 10 (1), 103–111. doi: 10.3109/10915819109078626

100. Hong, X. M., Mahaffey, R. L., Stephens, E. B., VanDahm, R. A. (2009). *Anthraquinone colorant compositions and methods for producing the same*. Pat. US 7632682; declared 8.12.2004; published 15.12.2009.
101. Lim, M., Stasaitis, L., Pan, Y.-G. (1996). *Methods for dyeing hair with anthraquinone hair dyes having a quaternary ammonium side chain*. Pat. 5520707 (A); declared 7.08.1995; published 28.05.1996.
102. Haws, L. C., Jackson, B. A., Turnbull, D., Dressier, W. E. (1994). Two approaches for assessing human safety of disperse. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 19 (1), 80–96. doi: 10.1006/rtph.1994.1007
103. Neefe, C. W. (1986). *Fluorescent non-optical corneal color change device*. Pat. 4615593 (A); declared 19.08.1985; published 7.10.1986.
104. Bunes, L. A. (1980). *Orange anthrapyridine monomeric colorants and colorant precursors*. Pat. US 4196294 (A); declared 28.04.1978; published 1.04.1980.
105. Demeulemeester, J., Chaltin, P., Marchand, A., De Maeyer, M., Debyser, Z., Christ, F. (2014). LEDGINS, non-catalytic site inhibitors of HIV-1 integrase: a patent review (2006–2014). *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, 24 (6), 609–632. doi: 10.1517/13543776.2014.898753
106. Schinazi, R. F., Chu, C. K., Babu, J. R., Oswald, B. J., Saalman, V., Cannon, D. L., Eriksson, B. F. H., Nasr, M. (1990). Anthraquinones as a new class of antiviral agents against human immunodeficiency virus. *Antiviral Research*, 13 (5), 265–272. doi: 10.1016/0166-3542(90)90071-E
107. Onken, D. (1990). *Antibiotika: Chemie und Anwendung*. Berlin: Akademie – Verlag, 128.
108. Ishmael, D. R. (2013). *Anti-tumor compounds derived from 1,4,5,8-tetrachloroanthraquinone*. Pat. US 8420861 (B2); declared. 16.10.2008; published 16.04.2013.
109. Katzhendler, J., Gean, K-F., Bar-Ad, G., Tashma, Z., Ben-Shoshan, R., Ringel, I., Buchrach, U., Ramu, A. (1989). Synthesis of aminoanthraquinone derivatives and their in vitro evaluation as potential anticancer drugs. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 24 (1), 23–30. doi: 10.1016/0223-5234(89)90159-1
110. Jiang, J. B., Johnson, M. G. (1994). *Bis-(hydroxylakylamino)-anthraquinone inhibitors of protein kinase C*. Pat. US 5344841 (A); declared 30.10.1991; published 6.09.1994.
111. Lang, S. A., Murdock, K. C. (1981). *Metal chelates of 1,4-bis(substituted-amino)-5,8-dihydroxy-anthraquinones*. Pat. US 4296030 (A); declared 9.04.1980; published 20.10.1981.
112. Litvinova, L. A., Lempart G. V., Filippova T. O., Zhuk O. V. (1978). *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal*, 12 (11), 65–67.
113. Miyamoto, H. (1986). In vitro chemosensitivity and radiosensitivity of an adriamycin-resistant subline of human small cell lung cancer cells. *Acta Medica Okayama*, 40, 75–81.
114. Fabio, P. F., Fields, T. L., Lin, Y. (1978). Bisamidines of 2,6-diaminoanthraquinone as antiamebic agents. *Journal of Medicinal Chemistry*, 21 (3), 273–276. doi: 10.1021/jm00201a007
115. Winkelmann, E., Raetner, W. (1979). Chemotherapeutically active anthraquinones. I. Aminoanthraquinones. *Arzneim-Forsch*, 29 (10), 1504–1509.
116. Stringfellow, D. A., Weed, S. D., Underwood, G. E. (1979). Antiviral and Interferon-Inducing Properties of 1,5-Diamino Anthraquinones. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 15 (1), 111–118. doi: 10.1128/AAC.15.1.111
117. Grisar, J. M., Sill, A. D., Fleming, R. W. (1976). *Bis(aminoalkylsulfamoyl)anthraquinone antiviral agents*. Pat. US 3983248 (A); declared 06.08.1971; published 28.09.1976.
118. Litvinova, L. A., Lyakhov, S. A., Andronati, S. A., Zhukova, N. A., Yasinskaya, O. G., Galkin, B. N., Filippova, T. O., Golovenko, N. Ya. (1998). Synthesis and pharmacological properties of new aminoacylaminoanthraquinones. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 32 (12), 637–640. doi: 10.1007/BF02641313
119. Kerwar, S. S., Sloboda, A. E., Ridge, S. C. (1986). *Method of treating multiple sclerosis*. Pat. US 4617319 (A); declared 13.06.1985; published 14.10.1986.
120. Murdock, K. C., Durr, F. E., Wang, B. S. *Use of 1,4 bis(substituted) anthrachinones for the manufacture of immunosuppressive*. Pat. US 0154117 (A1); declared 14.01.1985; published 11.09.1985.
121. Pribytkova, A. N. (1995). Synthesis and biological activity of some nitrogen-containing analogs of emodin. *Chemistry of Natural Compounds*, 31 (3), 415–416. doi: 10.1007/BF01165219
122. Mehta, R. J., Swithenbank, C., Lieder, Z., Bowers-Dairies, M. M., Young, D. H., Lange, B. C. (1990). *Microbicidal and plant growth regulating compounds*. Pat. US 4975459; declared 13.12.1989; published 4.12.1990.
123. Stead, C. V., Burton, S. J., Lowe, C. R. (1989). *Anthraquinone derivatives and their use as protein absorbents*. Pat. US 4864018 (A); declared 14.07.1986; published 05.09.1989.
124. Sondhi, S. M., Sharma, V. K., Singhal, V. K., Verma, R. P., Shukla, R., Raghubir, R., Dubey, M. P. (2000). Antiinflammatory and analgesic activity evaluation of heterocyclic compounds synthesized by the reaction of 4-isothiocyanato-4-methyl-2-pentanone with amines. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 156 (1), 21–33. doi: 10.1080/10426500008044991
125. Salnikova, S. Ya. Ilna, T. V., Zhuravlev, N. S., Verdian, A. I. (1990). *Khimiko-Farmatsevticheskii zhurnal*, 24 (5), 204–406.
126. Singh, I. P., Saxena, A. K., Shanker, K. (1986). Newer indolythiazolidinones as potent antiinflammatory agents. *Indian Journal of Chemistry – Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry*, 25 B (8), 838–843.
127. Drogovoz, S. M., Slisikov, V. V., Rankhel, S. E., Bezuglyi, P. A., Shtefan, L. M., Brigita, N. V. (1992). *Khimiko-Farmatsevticheskii zhurnal*, 4, 43–47.
128. Yen, G.-C., Duh, P.-D., Chuang, D.-Y. (2000). Antioxidant activity of anthraquinones and anthrone. *Food Chemistry*, 70 (4), 437–441. doi: 10.1016/S0308-8146(00)00108-4
129. Teijeira, M., Santana, L., Uriarte, E., Jorge, M. L., Seoane, R. (1996). Synthesis and cytostatic activity of some sulfamido-anthraquinones. *Farmaco*, 51 (6), 447–450.
130. Koyama, J. (2006). Anti-infective quinone derivatives of recent patents. *Recent Patents on Anti-Infective Drug Discovery*, 1 (1), 113–125. doi: 10.2174/157489106775244073
131. Javed, T., Shattat, G. F. (2005). A synthesis of potential new antiarrhythmic agents *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 42 (2), 217–220. doi: 10.1002/jhet.5570420206
132. Sankaranarayanan, A., Raman, G., Busch, C., Schultz, T., Zimin, P. I., Hoyer, J., Kohler, R., Wulff, H. (2009). Naphtho[1,2-d]thiazol-2-ylamine (SKA-31), a New Activator of KCa2 and KCa3.1 Potassium Channels, Potentiates the Endothelium-Derived Hyperpolarizing Factor Response and Lowers Blood Pressure. *Molecular Pharmacology*, 75 (2), 281–295. doi: 10.1124/mol.108.051425
133. Jin, G., Desheng, L., Shiyin, Y., Wu, C. C. N., Liu, J. X., Carson D. A., Cottam, H. B. (2009). Amide derivatives of ethacrynic acid: Synthesis and evaluation as antagonists of Wnt/ β -catenin signaling and CLL cell survival. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 19 (3), 606–609. doi: 10.1016/j.bmcl.2008.12.067
134. Dikov, A., Dimitrova, M., Krieg R., Halbhuber, K. (2004). New fluorescent method for the histochemical detection of dipeptidyl peptidase IV using glycyl-l-prolyl-2-anthraquinonyl hydrazide as substrate. *Journal of Cellular & Molecular Biology*, 50, 553–558.
135. Stasevych, M., Zvarych, V., Lunin, V., Halenova, T., Savchuk, O., Dudchak, O., Vovk, M., Novikov, V. (2015). Novel anthraquinone-based derivatives as potent inhibitors for receptor tyrosine kinases. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 77 (5), 634–637. doi: 10.4103/0250-474X.169062
136. Halenova, T. I., Nikolaeva, I. V., Stasevych, M. V., Zvarych, V. I., Lunin, V. V., Novikov, V. P., Savchuk, O. M. (2017). Platelet aggregation under the influence of some dithiocarbamate derivatives of 9,10-anthracenedione. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 8 (1), 1626–1632.