

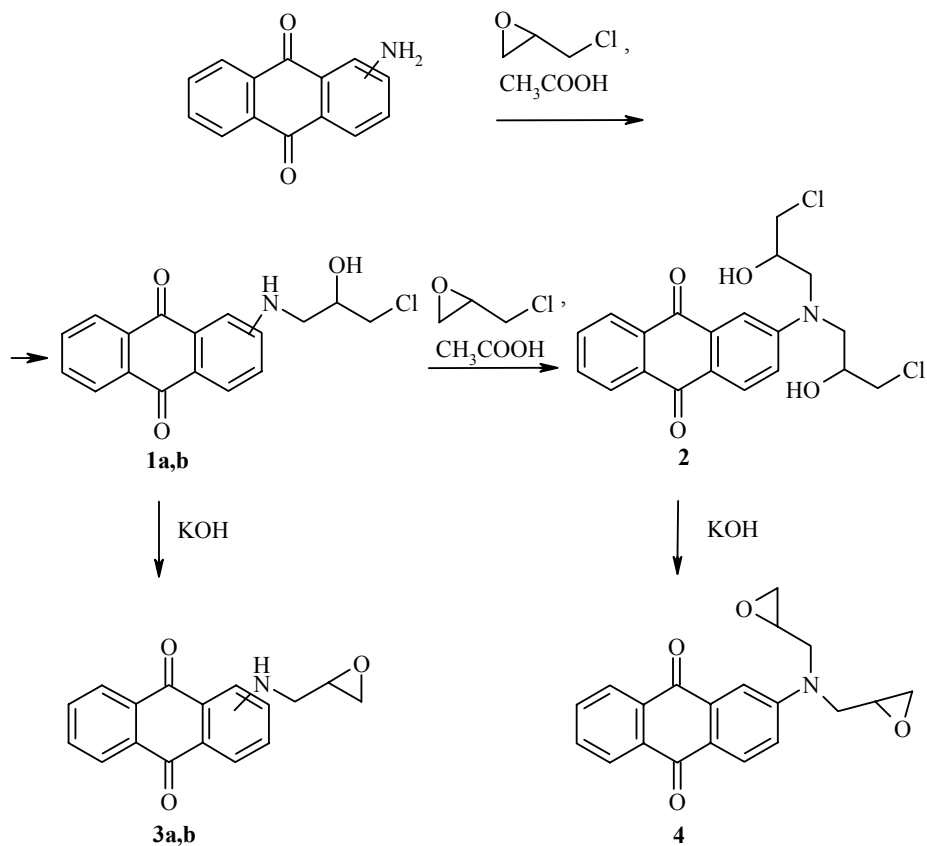
В. Гятаутис, М. Дашкявичене, И. Паулаускайте,
А. Станишаускайте

ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
1(2)-АМИНОАНТРАХИНОНОВ С 1-ХЛОР-2,3-ЭПОКСИПРОПАНОМ

Взаимодействием 1(2)-аминоантрахинонов с 1-хлор-2,3-эпоксипропаном синтезированы 1(2)-(3-хлор-2-гидроксипропиламино)антрахиноны, которые далее подвергаются разнообразным превращениям.

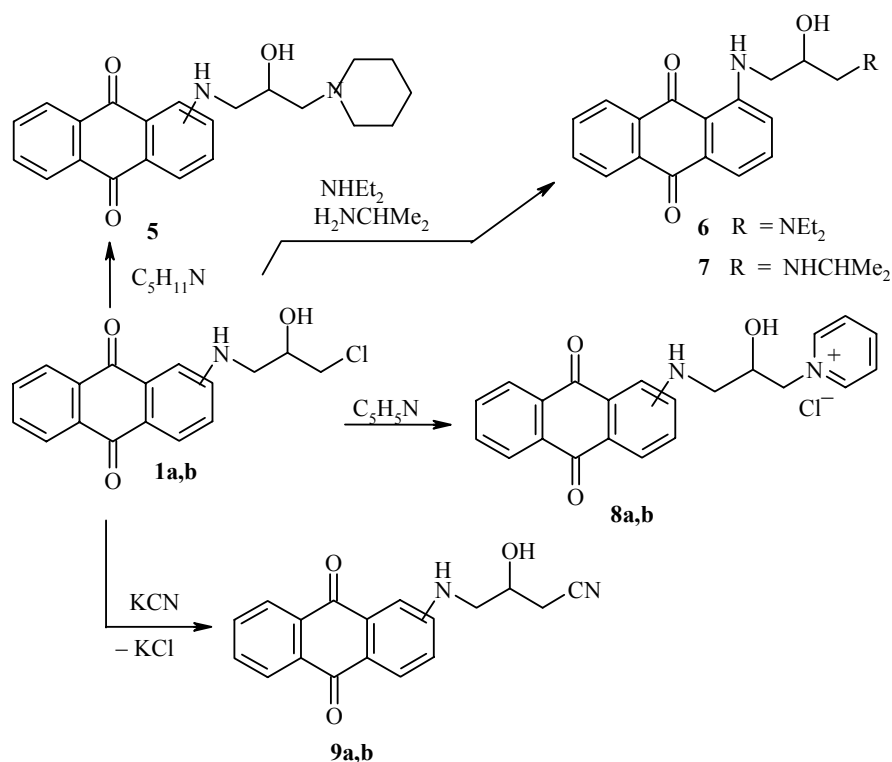
Ключевые слова: 1(2)-аминоантрахинон, анилин, 1,3-бензолдитиол, диоксолан, диэтиламин, изопропиламин, пиперидин, изопропиламин, пиридин, 1-хлор-2,3-эпоксипропан.

Антрахинон и его соединения широко используют для получения органических красителей, пигментов, люминофоров, для синтеза лекарственных препаратов, в качестве катализаторов, аналитических реагентов, мономеров, антиоксидантов, средств защиты растений, фоторезисторов и т. п. В электрофотографическом процессе электронная проводимость имеет много преимуществ по сравнению с дырочной, но пока арсенал соединений, отличающихся хорошим транспортом электронов, невелик и поиск таких соединений в настоящее время является особенно актуальным. Так как среди электронотранспортирующих материалов (ЭТМ) имеются соединения, содержащие кетогруппу, например производные дифенхинона, нафталендиона [1, 2] и др., в качестве исходных веществ для синтеза ЭТМ нами были использованы соединения, содержащие карбонильные группы, а именно 1(2)-аминоантрахиноны. Цель настоящей работы – синтез ЭТМ, отличающихся улучшенными физико-химическими свойствами. Эта цель достигается введением в структуру ЭТМ алифатической цепи с использованием продуктов взаимодействия 1(2)-аминоантрахинона с 1-хлор-2,3-эпоксипропаном (ХЭП). При действии на 1-аминоантрахинон избытка ХЭП в присутствии катализатора 85% уксусной кислоты из реакционной смеси было выделено лишь монопроизводное 1-(3-хлор-2-гидроксипропиламино)антрахинон (**1a**). В данном случае биспроизводное не образуется, что объясняется появлением водородной связи между карбонильным кислородом и водородом *перо*-аминогруппы [3]. В аналогичных условиях из 2-аминоантрахинона были получены соответствующие моно- и биспроизводные, т. е. 2-(2-гидрокси-3-хлорпропиламино)антрахинон (**1b**) и 2-[N,N-бис(2-гидрокси-3-хлорпропиламино)]антрахинон (**2**).

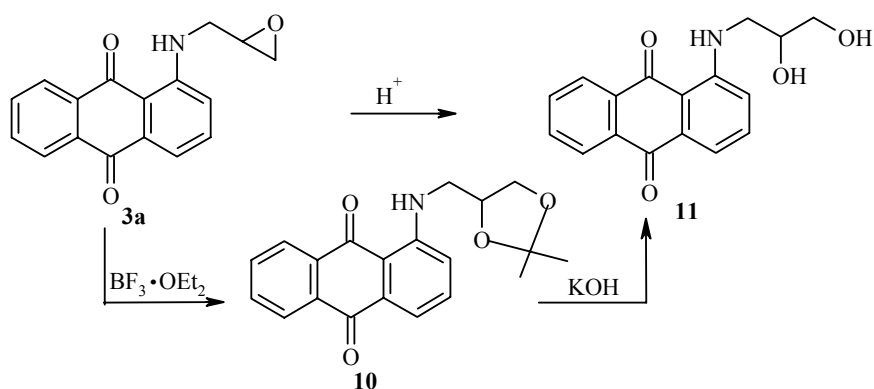


Обнаружение двух наборов сигналов гидроксигруппы при анализе спектра ЯМР ^1H соединения **2** свидетельствует о существовании диастереоизомерной смеси.

При обработке растворов **1a,b**, **2** в диоксане 85% порошкообразным KOH получены соответствующие эпоксисоединения, а именно: 1(2)-(2,3-эпоксипропиламино)антрахиноны (**3a,b**) и 2-[N,N-бис(2,3-эпоксипропиламино)]антрахинон (**4**). Кроме данной реакции для подтверждения структуры соединений **1a,b** были осуществлены и другие характерные для 2-гидрокси-3-хлорпропильных соединений реакции с пиперидином, пиридином, диэтиламином, изопропиламином и цианидом калия. При этом были получены: 1-(2-гидрокси-3-пиперидинопропиламино)антрахинон (**5**), 1-(3-диэтиламино-2-гидроксипропиламино)антрахинон (**6**), 1-(2-гидрокси-3-изопропиламино)антрахинон (**7**), хлориды 1-{3-(антрахинон-1(2)-амино)-2-гидрокси}пропил}пиридиния (**8a,b**), 4-(антрахинон-1(2)-амино)-3-гидроксибутаннитрилы (**9a,b**).



Структура эпоксисоединения **3a** подтверждена реакциями образования производных диоксолана и пропандиола. При действии на **3a** разбавленной серной кислоты (метод А) из реакционной смеси лишь после хроматографической очистки был выделен 1-(2,3-дигидроксипропил-амино)антрахинон (**11**), а при действии ацетона в присутствии катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ был получен 1-[(2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метиле)-амино]антрахинон (**10**). При кипячении раствора последнего в бутаноне в присутствии порошкообразного 85% KOH (метод Б) легко образуется довольно чистый диол **11**, т. е. метод А является более пригодным для синтеза соединения **11**.



Т а б л и ц а 1

Характеристика синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С (т. ст., °С)	Растворитель для кристаллизации	Выход, %																																																																																						
		C	H	N	Cl																																																																																									
1a	C ₁₇ H ₁₄ ClNO ₃	<u>64.56</u>	<u>4.75</u>	<u>4.49</u>	<u>11.35</u>	168.5–169.5 168 [4]	1,4-Диоксан– 2-пропанол, 2:1	63.5																																																																																						
		64.67	4.69	4.43	11.23				1b	C ₁₇ H ₁₄ ClNO ₃	<u>64.75</u>	<u>4.53</u>	<u>4.58</u>	<u>11.40</u>	185–186 184.5 [4]	То же	53.5	64.67	4.69	4.43	11.23	2	C ₂₀ H ₁₉ Cl ₂ NO ₄	<u>58.69</u>	<u>4.75</u>	<u>3.52</u>	<u>17.52</u>	177–178 176 [3]	" "	41.4	58.84	4.69	3.43	17.37	3a	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂	<u>73.26</u>	<u>4.79</u>	<u>5.18</u>	–	158.5–160	1,4-Диоксан	87.5	73.11	4.69	5.01	–	3b	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂	<u>73.27</u>	<u>4.78</u>	<u>5.17</u>	–	191–192	То же	79.1	73.11	4.69	5.01	–	4	C ₂₀ H ₁₇ NO ₄	<u>71.45</u>	<u>5.02</u>	<u>4.25</u>	–	174.5–175.5	2-Пропанол	92.7	73.11	5.11	4.18	–	5	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₃	<u>72.45</u>	<u>6.60</u>	<u>7.78</u>	–	123–124	1,4-Диоксан– 2-пропанол, 2:1	79	72.50	6.64	7.69	–	6	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₃	<u>71.48</u>	<u>6.75</u>	<u>8.10</u>	–	83.5–84	2-Пропанол
1b	C ₁₇ H ₁₄ ClNO ₃	<u>64.75</u>	<u>4.53</u>	<u>4.58</u>	<u>11.40</u>	185–186 184.5 [4]	То же	53.5																																																																																						
		64.67	4.69	4.43	11.23				2	C ₂₀ H ₁₉ Cl ₂ NO ₄	<u>58.69</u>	<u>4.75</u>	<u>3.52</u>	<u>17.52</u>	177–178 176 [3]	" "	41.4	58.84	4.69	3.43	17.37	3a	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂	<u>73.26</u>	<u>4.79</u>	<u>5.18</u>	–	158.5–160	1,4-Диоксан	87.5	73.11	4.69	5.01	–	3b	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂	<u>73.27</u>	<u>4.78</u>	<u>5.17</u>	–	191–192	То же	79.1	73.11	4.69	5.01	–	4	C ₂₀ H ₁₇ NO ₄	<u>71.45</u>	<u>5.02</u>	<u>4.25</u>	–	174.5–175.5	2-Пропанол	92.7	73.11	5.11	4.18	–	5	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₃	<u>72.45</u>	<u>6.60</u>	<u>7.78</u>	–	123–124	1,4-Диоксан– 2-пропанол, 2:1	79	72.50	6.64	7.69	–	6	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₃	<u>71.48</u>	<u>6.75</u>	<u>8.10</u>	–	83.5–84	2-Пропанол	90.6	71.57	6.68	7.95	–								
2	C ₂₀ H ₁₉ Cl ₂ NO ₄	<u>58.69</u>	<u>4.75</u>	<u>3.52</u>	<u>17.52</u>	177–178 176 [3]	" "	41.4																																																																																						
		58.84	4.69	3.43	17.37				3a	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂	<u>73.26</u>	<u>4.79</u>	<u>5.18</u>	–	158.5–160	1,4-Диоксан	87.5	73.11	4.69	5.01	–	3b	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂	<u>73.27</u>	<u>4.78</u>	<u>5.17</u>	–	191–192	То же	79.1	73.11	4.69	5.01	–	4	C ₂₀ H ₁₇ NO ₄	<u>71.45</u>	<u>5.02</u>	<u>4.25</u>	–	174.5–175.5	2-Пропанол	92.7	73.11	5.11	4.18	–	5	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₃	<u>72.45</u>	<u>6.60</u>	<u>7.78</u>	–	123–124	1,4-Диоксан– 2-пропанол, 2:1	79	72.50	6.64	7.69	–	6	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₃	<u>71.48</u>	<u>6.75</u>	<u>8.10</u>	–	83.5–84	2-Пропанол	90.6	71.57	6.68	7.95	–																					
3a	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂	<u>73.26</u>	<u>4.79</u>	<u>5.18</u>	–	158.5–160	1,4-Диоксан	87.5																																																																																						
		73.11	4.69	5.01	–				3b	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂	<u>73.27</u>	<u>4.78</u>	<u>5.17</u>	–	191–192	То же	79.1	73.11	4.69	5.01	–	4	C ₂₀ H ₁₇ NO ₄	<u>71.45</u>	<u>5.02</u>	<u>4.25</u>	–	174.5–175.5	2-Пропанол	92.7	73.11	5.11	4.18	–	5	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₃	<u>72.45</u>	<u>6.60</u>	<u>7.78</u>	–	123–124	1,4-Диоксан– 2-пропанол, 2:1	79	72.50	6.64	7.69	–	6	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₃	<u>71.48</u>	<u>6.75</u>	<u>8.10</u>	–	83.5–84	2-Пропанол	90.6	71.57	6.68	7.95	–																																		
3b	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂	<u>73.27</u>	<u>4.78</u>	<u>5.17</u>	–	191–192	То же	79.1																																																																																						
		73.11	4.69	5.01	–				4	C ₂₀ H ₁₇ NO ₄	<u>71.45</u>	<u>5.02</u>	<u>4.25</u>	–	174.5–175.5	2-Пропанол	92.7	73.11	5.11	4.18	–	5	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₃	<u>72.45</u>	<u>6.60</u>	<u>7.78</u>	–	123–124	1,4-Диоксан– 2-пропанол, 2:1	79	72.50	6.64	7.69	–	6	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₃	<u>71.48</u>	<u>6.75</u>	<u>8.10</u>	–	83.5–84	2-Пропанол	90.6	71.57	6.68	7.95	–																																															
4	C ₂₀ H ₁₇ NO ₄	<u>71.45</u>	<u>5.02</u>	<u>4.25</u>	–	174.5–175.5	2-Пропанол	92.7																																																																																						
		73.11	5.11	4.18	–				5	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₃	<u>72.45</u>	<u>6.60</u>	<u>7.78</u>	–	123–124	1,4-Диоксан– 2-пропанол, 2:1	79	72.50	6.64	7.69	–	6	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₃	<u>71.48</u>	<u>6.75</u>	<u>8.10</u>	–	83.5–84	2-Пропанол	90.6	71.57	6.68	7.95	–																																																												
5	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₃	<u>72.45</u>	<u>6.60</u>	<u>7.78</u>	–	123–124	1,4-Диоксан– 2-пропанол, 2:1	79																																																																																						
		72.50	6.64	7.69	–				6	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₃	<u>71.48</u>	<u>6.75</u>	<u>8.10</u>	–	83.5–84	2-Пропанол	90.6	71.57	6.68	7.95	–																																																																									
6	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₃	<u>71.48</u>	<u>6.75</u>	<u>8.10</u>	–	83.5–84	2-Пропанол	90.6																																																																																						
		71.57	6.68	7.95	–																																																																																									

7	$C_{20}H_{22}N_2O_3$	<u>70.89</u> 70.99	<u>6.42</u> 6.55	<u>8.31</u> 8.28	–	111.5–112.5	То же	83.6
8a	$C_{22}H_{19}ClN_2O_3$	<u>66.58</u> 66.92	<u>4.93</u> 5.09	<u>7.19</u> 7.08	<u>8.88</u> 8.98	203–204	Метанол–1,4-диоксан, 2:1	75.8
8b	$C_{22}H_{19}ClN_2O_3$	<u>66.56</u> 66.92	<u>4.91</u> 5.09	<u>7.24</u> 7.08	<u>9.05</u> 8.98	251–252	То же	74.5
9a	$C_{18}H_{14}N_2O_3$	<u>70.70</u> 70.58	<u>4.75</u> 4.61	<u>9.33</u> 9.15	–	193–194	1,4-Диоксан– 2-пропанол, 2:1	66.8
9b	$C_{18}H_{14}N_2O_3$	<u>70.67</u> 70.58	<u>4.70</u> 4.61	<u>9.25</u> 9.15	–	200.5–201.5	То же	64.4
10	$C_{20}H_{19}NO_4$	<u>71.31</u> 71.20	<u>5.79</u> 5.68	<u>4.20</u> 4.15	–	99–100	2-Пропанол	86.4
11	$C_{17}H_{15}NO_4$	<u>68.79</u> 68.68	<u>4.88</u> 5.09	<u>4.81</u> 4.71	–	233–234	То же	90 (А) 86.5 (Б)
12	$C_{40}H_{33}N_3O_6$	<u>73.63</u> 73.72	<u>5.28</u> 5.10	<u>6.76</u> 6.45	–	204–210 (90)	Хлороформ– 2-пропанол, 2:1	80.2
13	$C_{37}H_{34}N_2O_6S_2$	<u>66.54</u> 66.65	<u>5.25</u> 5.14	<u>4.41</u> 4.20	–	125–140 (49)		89.1
14	$C_{40}H_{32}N_2O_6S_2$	<u>68.61</u> 68.55	<u>4.51</u> 4.61	<u>4.16</u> 4.05	–	118–131 (63)		63.3

Спектры ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C синтезированных соединений

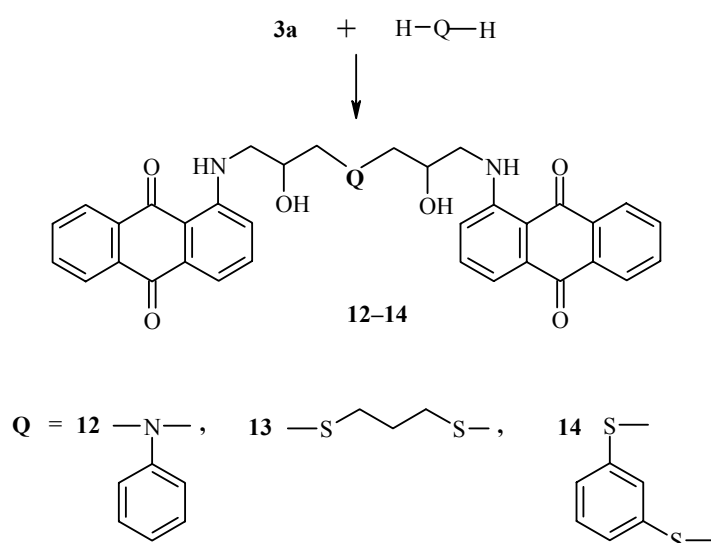
Соединение	ИК спектр, ν , cm^{-1}	Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц)
1	2	3
1a	3497 (ОН); 3277 (NH); 3068 (CH аром.); 2913, 2868 (CH алиф.); 1668, 1623 (C=O)	CDCl₃ , 250 МГц: 9.92 (1H, т, $J = 5.3$, NH), 8.31–8.15 (2H, м, H-5,8), 7.82–7.65 (2H, м, H-6,7), 7.65–7.45 (2H, м, H-3,4), 7.1 (1H, д, $J = 8.3$, H-2), 4.22 (1H, м, <u>CH</u> -ОН), 3.85–3.55 (4H, м, <u>CH₂</u> CH <u>CH₂</u>), 2.3 (1H, с, уш, ОН)
1b	3657–3121 (ОН, NH); 3068 (CH аром.); 2949, 2926 (CH алиф.); 1668, 1631 (C=O)	DMCO-d₆ , 250 МГц: 8.20–8.10 (2H, м, H-5,8), 7.97 (1H, д, $J = 8.5$, H-4), 7.93–7.70 (2H, м, H-6,7), 7.39–7.3 (2H, м, NH, H-1), 7.06 (1H, д, расщ., $J = 8.6$, $J = 2.5$, H-3), 5.55 (1H, д, $J = 5.05$, ОН), 3.92 (1H, м, H _x , <u>CH</u> -ОН), 3.72 (1H, д, $J_{\text{AX}} = 4.5$, <i>цис</i> -H _A , N-CH ₂), 3.68 (центр АВ части АВХ системы, $J_{\text{AB}} = 11.5$), 3.64 (1H, д, д, $J_{\text{BX}} = 5.5$, <i>транс</i> -H _B , N-CH ₂), 3.5–3.2 (2H, м, <u>CH₂</u> -Cl)
2	3477 (ОН), 3080 (CH аром.); 2948, 2914 (CH алиф.); 1670, 1634 (C=O)	DMCO-d₆ , 250 МГц: (смесь диастереоизомеров) 8.22–8.11 (2H, м, H-5,8), 8.27 (1H, д, $J = 8.8$, H-4), 7.95–7.81 (2H, м, H-6,7), 7.56–7.47 (1H, м, H-1), 7.31–7.19 (1H, м, H-3), 5.60 и 5.54 (2H, д, д, $J = 5.1$, ОН), 4.12–3.97 (2H, м, <u>CH</u> -ОН), 3.89–3.49 (8H, м, <u>CH₂</u> CH <u>CH₂</u>)
3a	3262 (NH); 3064 (CH аром.); 2995, 2924, 2861 (CH алиф.); 1663, 1630 (C=O); 956, 915 (деф. колеб. эпоксигруппы)	CDCl₃ , 300 МГц: 9.84 (1H, т, $J = 5.2$, NH), 8.32–8.17 (2H, м, H-5,8), 7.81–7.63 (2H, м, H-6,7), 7.63–7.50 (2H, м, H-3,4), 7.13 (1H, д, расщ., $J = 8.4$, $J = 1.35$, H-2), 3.78–3.68 (2H, м, N-CH ₂), 2.88 (1H, д, д, $J_{\text{BX}} = 3.9$, <i>транс</i> -H _B CH ₂ эпоксигруппы), 2.81 (центр АВ части АВХ системы, $J_{\text{AB}} = 4.8$), 2.75 (1H, д, д, $J_{\text{AX}} = 2.7$, <i>цис</i> -H _A CH ₂ эпоксигруппы) Спектр ЯМР ^{13}C , CDCl₃ , 300 МГц: 185.23, 183.64 (C=O); 151.62; 135.36; 134.79; 134.58; 133.98; 133.08; 132.91; 126.74; 126.71; 117.96; 116.25; 113.39; 50.73 (CH ₂ CH); 45.11 (CHCH ₂); 44.04 (N-CH ₂)
3b	3374 (NH); 3067 (CH аром.); 2994, 2923, 2892, 2853 (CH алиф.); 1668, 1654 (C=O)	DMCO-d₆ , 400 МГц: 8.16–8.08 (2H, м, H-5,8), 7.95 (1H, д, $J = 8.8$, H-4), 7.90–7.78 (2H, м, H-6,7), 7.44 (1H, т, $J = 5.8$, NH), 7.31 (1H, д, $J = 2.8$, H-1), 7.05 (1H, д, расщ., $J = 8.8$, $J = 2.4$, H-3), 3.65–3.22 (2H, м, N-CH ₂), 3.19–3.12 (1H, м, NCH ₂ CH _x), 2.77 (1H, д, д, $J_{\text{BX}} = 4.0$, <i>транс</i> -H _B CH ₂ эпоксигруппы), 2.69 (центр АВ АВХ системы, $J = 5.2$), 2.62 (1H, д, д, $J_{\text{AX}} = 2.8$, <i>цис</i> -H _A CH ₂ эпоксигруппы) Спектр ЯМР ^{13}C , DMCO-d₆ , 400 МГц: 183.33, 180.22 (C=O); 153.89; 134.74; 134.47; 133.71; 133.51; 133.06; 129.48; 126.52; 126.42; 121.42; 117.82; 115.62; 50.47 (CH ₂ CH); 44.51 (CHCH ₂); 44.05 (N-CH ₂)

4	3068, 3001 (CH _{аром}); 2921 (CH _{алиф}); 1669, 1655 (C=O)	ДМСО-d₆ , 100 МГц: 8.28–7.79 (5H, м, H-4,8), 7.59–7.44 (1H, м, H-1), 7.39–7.21 (1H, м, H-3), 4.12–3.40 (4H, м, N–CH ₂), 3.41–3.15 (2H, м, C \underline{H} CH ₂), 3.0–2.37 (4H, м, CHC \underline{H}_2)
5	3387 (OH); 3267 (NH), 3074 (CH _{аром}); 2935, 2847 (CH _{алиф}); 1662, 1635 (C=O)	CDCl₃ , 300 МГц: 9.94 (1H, т, $J = 5.2$, NH), 8.28 (1H, д, расщ., $J = 7.2$, $J = 1.8$, H-8), 8.21 (1H, д, расщ., $J = 7.8$, $J = 1.2$, H-5), 7.82–7.43 (4H, м, H-3,4,6,7), 7.1 (1H, д, $J = 7.8$, H-2), 4.10–3.97 (1H, м, OH), 3.52–3.28 (2H, м, N–CH ₂), 2.71–2.51 (2H, м, C \underline{H}_2 –NC ₅ H ₁₀), 2.51–2.27 (4H, м, CH ₂ -2,6 пиперидина), 1.72–1.34 (6H, м, CH ₂ -3,4,5 пиперидина) Спектр ЯМР ¹³C, CDCl₃ , 300 МГц: 184.97, 183.78 (C=O); 151.88; 135.35; 135.17; 134.67; 133.16; 133.03; 132.84; 126.78; 126.17; 117.93; 115.74; 113.28; 65.28 (CH–OH); 62.17 (N–CH ₂); 54.71 (CH ₂ –NC ₅ H ₁₀); 26.13 (CH ₂ -3'); 24.22 (CH ₂ -4')
6	3500–3230 (OH, NH); 3079 (CH _{аром}); 2973, 2909, 2845 (CH _{алиф}); 1665, 1633 (C=O)	CDCl₃ , 300 МГц: 9.83 (1H, м, NH), 8.26 (1H, д, расщ., $J = 7.5$, $J = 1.3$, H-8), 8.07 (1H, д, расщ., $J = 7.5$, $J = 1.5$, H-5), 7.64–7.50 (2H, м, H-6,7), 7.48–7.34 (2H, м, H-3,4), 6.95 (1H, д, расщ., $J = 7.8$, $J = 1.6$, 2-H), 3.86 (1H, м, C \underline{H} –OH), 3.36–3.14 (2H, м, N–CH ₂), 2.61–2.29 (7H, м, C \underline{H}_2 NC \underline{H}_2 CH ₃ , OH), 0.91 (6H, т, $J = 7.1$, CH ₃)
7	3595–3250 (OH); 3298 (NH); 3074 (CH _{аром}); 2970, 2920, 2834 (CH _{алиф}); 1670, 1627 (C=O)	CDCl₃ , 100 МГц, δ , м. д. (J , Гц): 9.92 (1H, т, NH), 8.38–8.10 (2H, м, H-5,8), 7.84–7.40 (4H, м, H-3,4,6,7), 7.19–6.95 (2H, м, H-2, N \underline{H} –CH(CH ₃) ₂), 4.19–3.80 (1H, м, C \underline{H} –OH), 3.52–3.25 (2H, м, N–CH ₂), 3.05–2.48 (5H, м, C \underline{H} (OH)C \underline{H}_2 –N–C \underline{H} (CH ₃) ₂), 1.10 (6H, д, $J = 6.5$, CH(CH ₃) ₂) Спектр ЯМР ¹³C, CDCl₃ , 400 МГц: 184.90, 183.78 (C=O); 151.67; 134.81; 134.47; 134.19; 133.89 132.90; 126.69; 118.00; 115.89; 77.54; 77.23; 76.91; 68.61 (N–CH(CH ₃) ₂); 50.79, 49.17 (C \underline{H}_2 –N–CH(CH ₃) ₂ , CH–(C \underline{H}_3) ₂), 47.25 (CH–OH); 23.4 (N–CH ₂)
8a	3394 (OH); 3264 (NH); 3059 (CH _{аром}); 2856 (CH _{алиф}); 1674, 1631 (C=O)	CD₃OD , 250 МГц: 9.9 (1H, т, $J = 5.3$, NH), 9.04 (2H, м, H-2,6 пиридиния), 8.62 (1H, м, H-4 пиридиния), 8.23–8.00 (4H, м, H-5,8 антрахинона (АНТР), H-3,5 пиридиния), 7.85–7.60 (2H, м, H-6,7 АНТР), 7.60–7.37 (2H, м, H-3,4 АНТР), 7.28 (1H, д, расщ., $J = 8.2$, $J = 1.5$, H-2 АНТР), 5.05–4.45 (3H, м, N–CH ₂ , OH), 4.41–4.20 (1H, м, C \underline{H} –OH), 3.80–3.45 (2H, м, N–CH ₂)
8b	3238 (OH); 3150 (NH); 3061 (CH _{аром}); 2957, 2866 (CH _{алиф}), 1668, 1635 (C=O)	CD₃OD , 250 МГц: 9.04 (2H, м, H-2,6 пиридиния), 8.66 (1H, д, $J = 7.5$, H-4 пиридиния), 8.25–7.90 (5H, м, H-4,5,6,7,8 АНТР), 7.9–7.70 (2H, м, H-3,5 пиридиния), 7.38–7.45 (2H, м, NH, H-1 АНТР), 7.07 (1H, д, расщ., $J = 8.7$, $J = 2.2$, H-3 АНТР), 5.00–4.50 (3H, м, N–CH ₂ , OH), 4.32–4.18 (1H, м, C \underline{H} –OH), 3.65–3.40 (2H, м, N–CH ₂)
9a	3438 (OH); 3274 (NH); 3080 (CH _{аром}); 2935, 2873 (CH _{алиф}); 2259 (CN); 1670, 1628 (C=O)	ДМСО-d₆ , 250 МГц: 9.82 (1H, т, $J = 5.2$, NH), 8.26–8.09 (2H, м, H-5,8), 7.98–7.75 (2H, м, H-6,7), 7.66 (1H, м, H-3), 7.46 (1H, д, $J = 7.2$, H-4), 7.31 (1H, д, $J = 8.7$, H-2), 5.86 (1H, д, $J = 5.3$, OH), 4.15–3.98 (1H, м, C \underline{H} –OH), 3.61–3.32 (2H, м, N–CH ₂), 2.77 (1H, д, д, $J_{AX} = 4.6$, <i>цис</i> -H _A CH ₂ –CN), 2.71 (центр АВ части АВХ системы, $J_{AB} = 16.9$), 2.65 (1H, д, д, $J_{BX} = 6.8$, <i>транс</i> -H _B CH ₂ –CN)

Окончание таблицы 2

1	2	3
9b	3452 (OH); 3334 (NH); 3080 (CH _{аром}); 2934 (CH _{алиф}); 2251 (CN); 1668, 1641 (C=O)	ДМСО-d₆ , 100 МГц: 8.30–8.04 (2H, м, Н-5,8), 7.98–7.72 (3H, м, Н-4,6,7), 7.40–6.90 (3H, м, Н-1,3, NH), 5.7 (1H, д, J = 5.0, OH), 4.20–3.82 (1H, м, СН–ОН), 3.70–3.10 (2H, м, N–CH ₂), 2.90–2.65 (2H, м, CH ₂ –CN)
10	3273 (NH); 3064 (CH _{аром}); 2986, 2936, 2889 (CH _{алиф}); 1675, 1636 (C=O)	CDCl₃ , 300 МГц: 9.88 (1H, м, NH), 8.28 (1H, д, J = 7.2, Н-8), 8.2 (1H, д, J = 7.2, Н-5), 7.80–7.45 (4H, м, Н-3,4,6,7), 7.08 (1H, д, J = 8.4, Н-2), 4.45 (1H, м, Н _х , СН–ОН), 4.16 (1H, д, д, J _{АХ} =6.0, <i>цис</i> -Н _д N–CH ₂), 4.00 (центр АВ части АВХ системы, J _{АВ} = 8.4), 3.86 (1H, д, д, J _{ВХ} = 6.3, <i>транс</i> -Н _в N–CH ₂). Спектр ЯМР ¹³C, CDCl₃ , 300 МГц: 185.10, 183.56 (C=O); 151.61; 135.24; 134.93; 134.74; 133.89; 132.96; 126.72; 117.69; 116.02; 77.42; 77.00; 76.58 (CH); 74.18 (CH ₂); 67.24 (N–CH ₂); 45.39 (C); 26.80, 25.30 (CH ₃)
11	3600–3100 (OH); 3280 (NH); 3070 (CH _{аром}); 2919 (CH _{алиф}); 1665, 1629 (C=O)	ДМСО-d₆ , 300 МГц: 9.85 (1H, т, J = 5.2, NH), 8.20 (1H, д, расщ., J = 7.5, J = 1.5, Н-8), 8.11 (1H, д, расщ., J = 7.3, J = 1.5, Н-5), 7.97–7.55 (3H, м, Н-4,6,7), 7.42 (1H, д, J = 7.2, Н-3), 7.26 (1H, д, J = 8.7, Н-2), 5.08 (1H, д, J = 5.1, СН–ОН), 4.73 (1H, т, J = 5.7, CH ₂ –ОН), 3.85–3.67 (1H, м, СН–ОН), 3.60–3.25 (2H, м, N–CH ₂), 3.35–3.20 (2H, м, СН ₂ –ОН) Спектр ЯМР ¹³C, ДМСО-d₆ , 300 МГц: 183.66; 182.82; 151.55; 135.4; 134.34; 133.85; 133.24; 132.27; 126.29; 126.12; 118.66; 114.77; 111.98; 69.76 (CH ₂ –ОН); 63.58 (СН–ОН); 45.42 (N–CH ₂)
12	3448 (OH); 3270 (NH); 3070 (CH _{аром}); 2919, 2857 (CH _{алиф}); 1673, 1630 (C=O)	ДМСО-d₆ , 400 МГц: 9.87 и 9.83 (2H, два т, J = 5.2, NH), 8.16–7.97 (4H, м, Н-5,8), 7.85–7.72 (4H, м, Н-6,7), 7.58–7.52 (2H, м, Н-3), 7.34 (2H, два д, J = 7.2, J = 7.6, Н-4), 7.21 (2H, два д, J = 7.2, J = 7.6, Н-2), 7.28–7.04 (2H, м, Н-3, 5 Ph), 6.82–6.74 (2H, м, Н-2, 6 Ph), 6.78–6.50 (1H, м, Н-4 Ph), 5.53 и 5.40 (2H, два д, J = 4.8, J = 5.2, OH), 4.05 (2H, м, СН–ОН), 3.80–3.26 (8H, м, NH–СН ₂ , N–CH ₂)
13	3443 (OH); 3280 (NH); 3075 (CH _{аром}); 2912 (CH _{алиф}); 1663, 1627 (C=O)	ДМСО-d₆ , 400 МГц: 9.81 (2H, т, J = 5.2, NH), 8.13 (2H, д, J = 7.2, Н-8), 8.04 (2H, д, J = 7.6, Н-5), 7.84 (2H, д, д, J = 7.2, J = 7.6, Н-7), 7.77 (2H, д, д, J = 7.2, J = 7.4, Н-6), 7.56 (2H, д, д, J = 7.2, J = 7.6, Н-3), 7.35 (2H, д, J = 7.2, Н-4), 7.20 (2H, д, J = 7.6, Н-2), 5.40 (2H, д, J = 4.4, OH), 3.85 (2H, м, СН–ОН), 3.60–3.20 (4H, м, N–CH ₂), 2.68–2.56 (4H, м, S–СН ₂ СН(ОН)СН ₂ –S), 2.52–2.44 (4H, м, S–СН ₂ СН ₂ СН ₂ –S), 1.86–1.70 (2H, м, S–СН ₂ СН ₂)
14	3460 (OH); 3284 (NH); 3070 (CH _{аром}); 2922, 2857 (CH _{алиф}); 1664, 1629 (C=O)	ДМСО-d₆ , 250 МГц, δ, м. д. (J, Гц): 9.83–9.64 (2H, м, NH), 8.18–7.86 (4H, м, Н-5,8), 7.70–7.50 (4H, м, Н-6,7), 7.40–7.12 (7H, м, Н-2,3,4 АНТР, Н-2,4,5,6 1,3-дизамещенного бензола), 6.84 и 6.74 (2H, два д, расщ., J = 8.5, J = 1.25, OH), 4.16–3.92 (2H, м, СН–ОН), 3.57–3.02 (8H, м, СН ₂ СНСН ₂)

При исследовании электрофотографических свойств N-2,3-эпоксипропильных и других производных 1- и 2-аминоантрахинонов установлено, что переносом электронов отличаются лишь производные 1-аминоантрахинона, однако большинство их являются хорошо кристаллизирующимися веществами, что затрудняет получение качественных пленок. С целью устранения этого недостатка по методике, описанной в [4], при действии анилина, 1,3-пропандитиола и 1,3-бензолдителиола на соединение **3a** были синтезированы димерные соединения: N,N-бис[1-(антрахинон-1-амино)-2-гидроксипропил]анилин (**12**), 1,11-ди(антрахинон-1-амино)-2,10-дигидрокси-4,8-дитиаундекан (**13**) и бис[4-(антрахинон-1-амино)-(2-гидроксипропилтио)]бензол (**14**).



Нуклеофильное раскрытие оксиранового цикла уже при комнатной температуре происходит в случае 1,3-бензолдителиола. Димеры **12** и **13** являются кристаллическими веществами. Димер **14** после хроматографической очистки с последующим переосаждением (выливанием 20% раствора в 10-кратный избыток гексана) был получен в виде аморфного вещества. Димеры не имеют узкого (1–2 °С) интервала температуры плавления, характерного для простых органических соединений. Такие соединения, называемые молекулярными стеклами (МС), характеризуются температурой стеклования (т. ст.), которую определяют из кривых дифференциальной сканирующей калометрии (ДСК), полученных в режиме нагрев–охлаждение (10 К/мин). Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что более стабильным аморфным состоянием отличаются димеры

12 и **14**, т. ст. которых 90 и 63 °С соответственно. Морфологическую

стабильность этих МС, по-видимому, определяют введение гибких алифатических цепей с гидроксильными группами и хиральными центрами, обуславливающими образование диастереоизомерной смеси и межмолекулярных водородных связей, а также сравнительно высокая молекулярная масса. Данные элементного анализа, выходы, температура плавления (стекло-вания) приведены в табл. 1, спектры ИК, ^1H , ^{13}C ЯМР – в табл. 2. Результаты исследования электрофотографических свойств димера **14** опубликованы в статье [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометрах Joel FX-100 (100 МГц), Bruker AC-250 (250 МГц), Gemini-2000 (300 МГц) и Mercury-VX (400 МГц). Химические сдвиги приведены в δ -шкале (экспериментально измерены относительно ТМС (0 м. д.) или ГМДС (0.05 м. д.)) в CDCl_3 , CD_3OD или $(\text{CD}_3)_2\text{SO}_2$ (ДМСО). Спектры ЯМР ^{13}C снимали на спектрометре Gemini-2000 (75 МГц) или Mercury-VX (100 МГц). ИК спектры записаны на спектрометрах Bio-Rad Digilab FTS-40 Midac PROSPECT IR, Perkin-Elmer FT-IR system Spectrum-GX в таблетках с KBr. Тепловые эффекты димеров исследовали инструментом дифференциальной сканирующей калориметрии Perkin-Elmer DSC-7. Режим нагрева и охлаждения 10К/мин.

Контроль за ходом реакций и чистотой получаемых соединений осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254, проявление в УФ свете или параамино йода. Для колоночной хроматографии применяли Silikagel (grade 62, 60–200 меш, 150 Å) фирмы Aldrich, Milwaukee, WI. Исходные вещества, катализаторы, растворители и другие реагенты получены от фирм Reachim (Россия) или Aldrich.

1-(2-Гидрокси-3-хлорпропиламино)антрахинон (1a). Растворяют в 296 г (3.2 моль, 251 мл) 1-хлор-2,3-эпоксипропана (ХЭП), 40.2 г (0.18 моль) 1-аминоантрахинона, добавляют 40 мл 85% CH_3COOH , перемешивают при температуре 75–80 °С в течение 25 ч (ТСХ, элюент ацетон–гексан, 1:4) и оставляют смесь при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают 2-пропанолом и высушивают.

2-(2-Гидрокси-3-хлорпропиламино)антрахинон (1b), 2-[N,N-бис(2-гидрокси-3-хлорпропиламино)антрахинон (2). Растворяют в 296 г (3.2 моль, 251 мл) ХЭП 40.2 г (0.18 моль) 2-аминоантрахинона, добавляют 40 мл 85% CH_3COOH , перемешивают при температуре 75–80 °С в течение 26 ч (ТСХ, элюент ацетон–гексан, 1:4) и оставляют смесь при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают 2-пропанолом и высушивают. Фильтрат, полученный после отделения **1b**, нагревают при температуре 75–80 °С до тех пор, пока на хроматограмме исчезнет пятно соединения **1b** (около 28 ч). Далее смесь обрабатывают водой до нейтральной реакции, органический слой сушат безводным MgSO_4 , фильтруют, часть (2/3) ХЭП отгоняют, кристаллы, образовавшиеся при стоянии, отфильтровывают и промывают 2-пропанолом.

1-(2,3-Эпоксипропиламино)антрахинон (3a), 2-(2,3-эпоксипропиламино)антрахинон (3b). Растворяют в 200 мл 1,4-диоксана 18.9 г (0.06 моль) **1a** (**1b**), добавляют 13.8 г (0.21 моль) 85% порошкообразного КОН и перемешивают при комнатной температуре в течение 1.5 ч (2 ч). По окончании реакции (ТСХ, элюент ацетон–гексан, 1:4) смесь экстрагируют хлороформом, органический слой сушат безводным MgSO_4 , фильтруют и часть (2/3) растворителя отгоняют. При стоянии образовавшиеся кристаллы отфильтровывают и промывают 2-пропанолом.

2-[N,N-Бис(2,3-эпоксипропиламино)антрахинон (4). Растворяют в 6 мл 1,4-диоксана 1 г (2.45 ммоль) **2**, добавляют 0.59 г (9 ммоль) 85% порошкообразного КОН и перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч (ТСХ, элюент ацетон–гексан, 1:4). Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции, затем 2-пропанолом.

1-(2-Гидрокси-3-пиперидинопропил)антрахинон (5). Растворяют в 8.5 г (0.1 моль,

9.9 мл) пиперидина и 3.1 г (0.01 моль) **1a**. Смесь кипятят в течение 4 ч (ТСХ, элюент ацетон–гексан, 1:2.6). По окончании реакции смесь экстрагируют хлороформом, органический слой несколько раз промывают водой для удаления избытка пиперидина, сушат безводным $MgSO_4$, фильтруют и хлороформ удаляют досуха. Остаток при нагревании растворяют в 2-пропанол. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают охлажденным 2-пропанолом и высушивают.

1-(2-Гидрокси-3-диэтиламинопропиламино)антрахинон (6). Кипятят в течение 7 ч 5.3 г (0.018 моль) **1a**, 20 мл хлороформа, 13.2 г (0.18 моль, 18.6 мл) диэтиламина. По окончании реакции (ТСХ, элюент ацетон–гексан, 1:4) растворитель и избыток диэтиламина отгоняют досуха, остаток растворяют в 2-пропанол. При стоянии образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают 2-пропанолом и высушивают.

1-(2-Гидрокси-3-изопропиламинопропиламино)антрахинон (7). Кипятят в течение 7 ч 5.02 г (0.018 моль) **1a**, 20 мл хлороформа, 10.62 г (0.18 моль, 15.3 мл) изопропиламина (ТСХ, элюент ацетон–гексан, 1:2.6). Далее продукт выделяют аналогично **6**.

Хлориды 1-{[3-(антрахинон-1-амино)-2-гидрокси]пропил}пиридиния (8a,b). Растворяют в 20 мл хлорбензола 9.47 г (0.03 моль) **1a (1b)**, добавляют 5 мл (4.9 г, 0.062 моль) пиридина и смесь нагревают при температуре 135–140 °С 15 ч (ТСХ, элюент ацетон–гексан, 1:2.6). При охлаждении реакционной смеси образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают толуолом и горячим ацетоном.

4-(Антрахинон-1-амино)-3-гидроксибутаннитрил (9a), 4-(антрахинон-2-амино)-3-гидроксибутаннитрил (9b). Растворяют в 7 мл бутанона 5.05 г (0.016 моль) **1a (1b)**, добавляют 1.55 г (0.02 моль) KCN , 3 мл метанола и смесь кипятят при температуре 80 °С в течение 3 ч. Затем добавляют 1.55 г (0.02 моль) KCN и кипятят в течение 4 ч (ТСХ, элюент ацетон–гексан, 1:4). Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой и 2-пропанолом.

1-[(2,2-Диметил-1,3-диоксолан-4-метилен)амино]антрахинон (10). Растворяют в 15 мл сухого ацетона 2.8 г (0.01 моль) **3a**, добавляют 3 капли катализатора $BF_3 \cdot OEt_2$ и смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 15 ч. По окончании реакции (ТСХ, элюент ацетон–гексан, 1:4) смесь экстрагируют хлороформом, органический слой сушат безводным $MgSO_4$ и хлороформ отгоняют досуха. Остаток при нагревании растворяют в 2-пропанол. При стоянии образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают охлажденным 2-пропанолом и высушивают.

1-(2,3-Дигидроксипропиламино)антрахинон (11). А. Растворяют в 10 мл 1,4-диоксана 1.7 г (0.005 моль) **3a**, добавляют 5 мл 5% H_2SO_4 (или 2 мл CF_3COOH) и кипятят смесь в течение 1 ч. По окончании реакции (ТСХ, элюент ацетон–гексан, 1:4) растворитель отгоняют досуха и остаток (смола) очищают колоночной хроматографией (элюент ацетон–гексан, 1:1). Проба, смешанная с соединением **11**, полученным по методу А, не дает депрессии температуры плавления.

Б. Растворяют в 8 мл бутанона 1.35 г (4.4 ммоль) **10**, добавляют 1.05 г (0.016 моль) 85% порошкообразного КОН и кипятят смесь в течение 0.5 ч (ТСХ, элюент ацетон–гексан, 1:4). Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают 2-пропанолом и высушивают.

N,N-Бис[1-(антрахинон-1-амино)-2-гидроксипропил]анилин (12). Растворяют в 6 мл толуола 8.4 г (0.03 моль) **3a**, добавляют 1.4 г (0.015 моль) анилина и нагревают смесь при температуре 135–140 °С в течение 22 ч. По окончании реакции (ТСХ, элюент ацетон–гексан, 1:2.6) смесь охлаждают, образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают 2-пропанолом и высушивают. Продукт перекристаллизовывают из смеси хлороформа и 2-пропанола, 2:1. Продукт плохо растворяется в традиционных органических растворителях (тетрагидрофуране, 1,4-диоксане, ацетоне, хлороформе и др.).

1,11-Ди(антрахинон-1-амино)-2,10-дигидрокси-4,8-дитиаундекан (13). Растворяют в 30 мл ТГФ 13.96 г (0.05 моль) **3a**, добавляют 2.16 г (0.02 моль, 2.39 мл) 1,3-пропандитиола и 0.02 моль ТЭА и перемешивают при кипении в течение 7.5 ч. По окончании реакции (ТСХ, элюент ацетон–гексан, 1:2.6) смесь оставляют в холодильнике. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают 2-пропанолом. Продукт хорошо растворяется в хлороформе, 1,4-диоксане, ТГФ.

Бис[4-(антрахинон-1-амино)-(2-гидроксипропилтио)]бензол (14). Растворяют в 50 мл хлороформа 8.38 г (0.03 моль) **3a**, добавляют 1.99 г (0.014 моль) 1,3-бензолдитиола, 1.63 мл катализатора триэтиламина (ТЭА) и перемешивают смесь при комнатной температуре в течение 3 ч. По окончании реакции (ТСХ, элюент гексан–эфир, 2:1) растворитель отгоняют досуха и остаток очищают колоночной хроматографией, элюируя системой

ацетон–гексан, 1:4. При соединении фракции с одинаковыми R_f и после удаления элюента получают 6.2 г (63.3%) смолообразного **14**, 20% раствор которого при интенсивном перемешивании выливают в 10-кратный (по объему) избыток гексана. Образовавшийся порошок отфильтровывают, трижды промывают гексаном и высушивают в вакууме. Продукт хорошо растворяется в хлороформе, 1,4-диоксане, ТГФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Литовского государственного фонда науки и высшего образования (грант Т-1, 2003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Y. Yamaguchi, H. Tanaka, M. Yokoyama, *Electrophotography*, **30**, 266 (1991).
2. L. B. Lin, S. A. Jenekhe, P. M. Bossenberger, *Proc. SPIE*, **3144**, 53 (1998).
3. М. В. Горелик, *Химия антрахинонов и их производных*, Химия, Москва, 1983.
4. S. Kutkevicius, A. Stanisauskaite, V. Getautis, S. Uss, A. Railaite, *J. Prakt. Chem. Chem.-Ztg.*, **337**, 315 (1995).
5. V. Gaidelis, V. Getautis, J. Jankauskas, E. Montrimas, J. Raugalaitė, A. Stanišauskaitė, *Proc. SPIE*, **4415**, 168 (2000).

*Каунасский технологический университет,
Каунас LT-50270, Литва
e-mail: alsta@ktu.lt*

Поступило в редакцию 20.07.2004