

Н. И. ВОРОЖЦОВ, А. П. АЛЕКСАНДРОВ и Т. И. БЕРКОВА

О НОВОМ ПРОДУКТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНТРАХИНОНА И ЩЕЛОЧИ*(Представлено почетным академиком М. А. Ильинским 2 X 1937)*

Из работ Warth'a⁽¹⁾, Graebe u. Liebermann⁽²⁾ известно, что антрахинон реагирует с едким кали при 250°, образуя преимущественно бензойную кислоту, ализарин и повидимому антрагидрохинон.

В германском патенте⁽³⁾ описывается метод получения ализарина из антрахинона длительным (3—4 суток) действием разбавленных щелочей в присутствии сульфитов щелочных металлов с участием окислителей. Основанный на этой реакции метод синтеза имеет большой практический интерес⁽⁴⁾.

Мы нашли, что при взаимодействии антрахинона, щелочи и сульфита натрия [26 г антрахинона, 19.5 г NaOH, 40.7 г сульфита натрия (38%), 390 мл воды] в автоклаве при 210° в течение 5—6 час. получается темнокоричневый щелочной раствор, содержащий во взвешенном состоянии антрахинон (8.5 г). Отделенный от него фильтрат разбавлялся 390 мл воды, после чего через жидкость продувался ток воздуха, выделяющий осадок антрахинона (116 г), образующегося от окисления антрагидрохинона. Маточник, будучи подкислен соляной кислотой, выделяет осадок зеленого цвета. Он отделялся, промывался водой и очищался двукратным переосаждением кислотой из щелочного раствора. Выход 8.05 г. В результате взаимодействия получено еще (0.5 г) ализарина, выпавшего в виде ализарата натрия вместе с непрореагировавшим антрахиноном. Некоторые порции зеленого продукта содержали небольшие примеси ализарина, от которых освобождались при помощи обработки раствором Ba(OH)₂ и отделения от нерастворимого ализарата бария. Раствор после подкисления выделял зеленый осадок, очищавшийся по-предыдущему.

Продукт кристаллизуется из этилового спирта или ледяной уксусной кислоты в темнозеленых иглах. Анализ вещества отвечает составу C₁₄H₁₀O₃ (вычислено: С=74.33%, Н=4.42%, кристаллизуется: из спирта С=74.21%, Н=3.95%, из ледяной уксусной кислоты С=74.33%, Н=3.88%; очищено Ba(OH)₂ и кристаллизуется из спирта С=74.34%, Н=4.18%). Определение молекулярного веса по Рау. Найдено I) 226.8, II) 225.6 г; вычислено 226 г.

Вещество хорошо растворимо с зеленым окрашиванием в спиртах метиловом и этиловом, в нитробензоле с зеленым, в пиридине с темным буро-зеленым цветом, в ацетоне с красным цветом.

Некоторые органические растворители дают растворы, кажущиеся зелеными в проходящем свете и красными в отраженном; таковы бензол, толуол, ксилол, эфир, уксусная кислота. Лигроин, петролейный эфир, четыреххлористый углерод не растворяют этого вещества.

Концентрированная серная кислота дает темный буро-красный раствор, выделяющий при разбавлении водой вновь зеленый продукт. В воде вещество слабо растворимо, в щелочах — легко с буро-желтым цветом. Вещество при нагревании в капилляре при 274° темнеет и спекается, выделяя желтый возгон. При дальнейшем нагревании плавится при $303\text{--}306^{\circ}$.

Желтые кристаллы, возгоняющиеся при плавлении, растворимы в щелочи с кровавокрасным цветом, плавятся при 302° и во всех отношениях тождественны с 2-окси-антрахиноном.

Нагревание зеленого вещества с бензольными углеводородами сопровождается образованием нового продукта желтого цвета, который можно отделить от исходного продукта вследствие различного отношения к органическим растворителям. Вещество легко кристаллизуется из ксилола в виде ярко-желтых иголок, не плавящихся при нагревании до 335° ; не растворимо в метиловом, этиловом спирту, эфире, петролейном эфире, лигроине, ацетоне, щелочи и воде; в бензоле, толуоле, ксилоле, хлорбензоле, нитробензоле и в ледяной уксусной кислоте плохо растворимо при обыкновенной температуре, при нагревании довольно легко, при этом раствор принимает яркозеленый цвет, который при охлаждении раствора не заметен. Хлороформ легко растворяет вещество уже при комнатной температуре, давая зеленовато-желтый раствор. Концентрированная серная кислота образует темновинный раствор, из которого при разбавлении водой выделяется исходный продукт.

Анализ желтого продукта отвечает составу $C_{23}H_{16}O_2$ (вычислено: C=87.5%, H=4.17%; найдено: I) C=87.67%, H=4.27%; II) C=87.83%, H=4.42%). Определение молекулярного веса по Рау: I) 382.7, II) 385.4, вычислено 384 г.

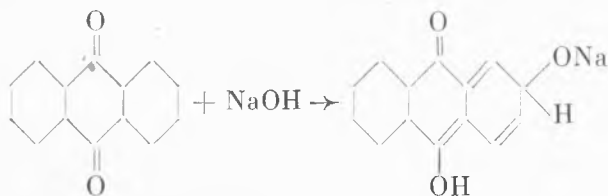
Анализы и свойства желтого продукта позволяют отождествить его с биантроном (II)⁽⁵⁾. Этому же строению соответствуют и следующие его превращения.

Восстановление цинком в растворе уксусной кислоты приводит к образованию зеленых листочков с т. пл. $234\text{--}235^{\circ}$, отвечающей т. пл. диантранола. Ацетилированием последнего продукта уксусным ангидридом получен вместе с незначительным количеством биантрона светложелтый кристаллический (из спирта) продукт с т. пл. $274\text{--}275^{\circ}$ (диацетил-диантранол). Метилирование в щелочном растворе предполагаемого диантранола посредством диметилсульфата дает желто-зеленый продукт, который после кристаллизации из бензола плавится при $244\text{--}245^{\circ}$. Окисление желтого продукта (биантрона) бихроматом калия в растворе уксусной кислоты приводит к почти количественному образованию антрахинона. Весьма интересно поведение первоначального зеленого продукта при ацетилировании (0.5 г вещества, 8 мл 10% раствора NaOH, 10 мл уксусного ангидрида при кипении). Тотчас по прибавлении уксусного ангидрида начинают выделяться зеленовато-желтые кристаллы биантрона. По отделении их фильтрат разбавляется водой, причем выпадает светлозеленый осадок ацетильного производного. При перекристаллизации из спирта плавится при $158\text{--}158.5^{\circ}$. Вещество хорошо растворимо в обычных органических растворителях с зеленым окрашиванием в проходящем свете (с красным в отраженном). С концентрированной серной кислотой образует интенсивно красный раствор. В воде слегка растворимо с розоватым окрашиванием; в щелочах на холоду не растворимо, при нагревании растворяется с кровавокрасным окрашиванием.

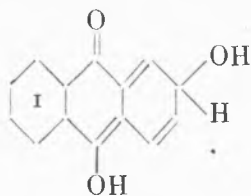
Анализы отвечают составу $C_{16}H_{10}O_4$ (вычислено: C = 72.18%, H = 3.76%; найдено: I) C = 72.37%, H = 4.14%, II) C = 72.22%, H = 4.19%).

По анализу и свойствам вещество тождественно с 2-ацетоксиантрахиноном (III).

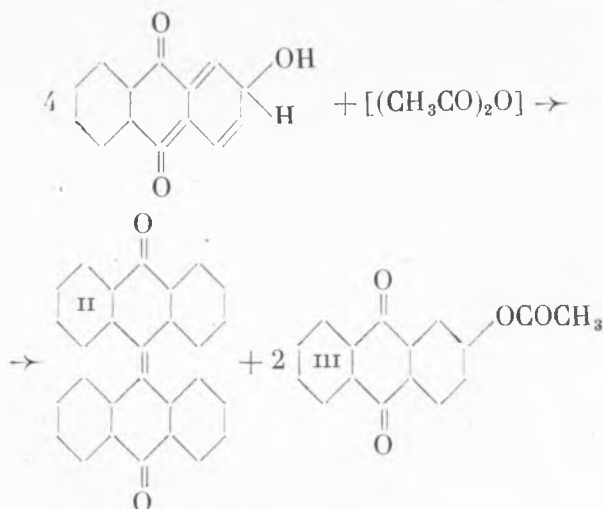
Сказанное выше позволяет нам рассматривать реакцию между щелочью и антрахиноном, как начинающуюся присоединением молекулы едкого натра к антрахинону. Зеленый продукт (I) мы рассматриваем как продукт присоединения молекулы воды к антрахинону:



Его рациональное название 2.9-дигидро-2.10-диокси-9-оксо-антрацен. Это вещество соответствует предположенному ранее одним из нас промежуточному этапу в окислительном синтезе ализарина⁽⁶⁾:



Превращение зеленого продукта, обладающего очевидно малой стабильностью по концам сопряженной хинолоидной системы двойных связей (гидроксилы в 2 и 9), при ацилировании выражается схемой восстановительно-окислительной перегруппировки:



Лаборатория красителей
Московского химико-технологического
института им. Менделеева.

Поступило
2 X 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ber., 3, 545 (1870). ² Ber., 3, 634 (1870); Ann., 160, 121 (1871). ³ Германский патент 241806; Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, X, 594.
⁴ М. А. Ильинский, А. Николаева, А. Перельман, Пр. орг. хим., II, 9 (1936). ⁵ Н. Меуер, Ber., 42, 143 (1909); германский патент 223210. Friedländer, loc cit., X, 576. ⁶ Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов красителей, стр. 360, 361 (1934).