

ХИМИЯПочетный академик М. А. ИЛЬИНСКИЙ, Л. Г. ГИНДИН
и В. А. КАЗАКОВА**К ОКИСЛЕНИЮ АЛКИЛ-АНТРАЦЕНОВ, АЛКИЛ-АНТРАХИНОНОВ
И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ****1. ОКИСЛЕНИЕ β -МЕТИЛ-АНТРАХИНОНА ХРОМОВЫМ АНГИДРИДОМ
В АНТРАХИНОН- β -КАРБОНОВУЮ КИСЛОТУ**

По окислению β -метил-антрацена и β -метил-антрахинона в антрахинон- β -карбоную кислоту имеется сравнительно большой экспериментальный материал. Несмотря на это многое, очень существенное в процессах окисления этих соединений осталось совершенно не исследованным. Так обстоит дело с β -метил-антраценом и β -метил-антрахиноном. Окисление же их производных, содержащих в ядре различные заместители, вообще почти не освещено в литературе. Далее, совсем не изучено окисление других алкил-, а также полиалкил-антраценов и полиалкил-антрахинонов, не говоря уже об их дериватах. Вот почему мы и предприняли попытку систематической разработки этой области химии антрацена, оставшейся до сих пор почти нетронутой. Изучая влияние на процессы окисления в первую очередь алкил-антрахинонов, строения алкила, его положения, наличия в ядре других заместителей, а также природы окислителя, растворяющей среды и других факторов, мы надеемся со временем в той или иной степени выяснить те закономерности, которым эти процессы подчиняются, и провести параллель между ними и закономерностями в реакциях окисления боковых цепей в рядах бензола и нафталина. Вопрос этот имеет не только теоретический интерес. Антрахинон-карбоновые кислоты и особенно их производные являются исходным материалом для синтеза кубовых, в частности индантроновых красителей, и углубленное изучение этих соединений, их свойств и способов получения может еще более расширить сферу их применения.

Одной из первых задач, поставленных нами перед собой, было детальное исследование процесса окисления β -метил-антрахинона в антрахинон- β -карбоную кислоту. Если оставить пока в стороне некоторое различие в поведении β -метил-антрахинона и β -метил-антрацена, о котором у нас будет идти речь особо, то повторяем, что до окисления этих соединений имеется довольно много литературных данных. Еще J. Weiler⁽¹⁾ и O. Fischer⁽²⁾, синтезировавшие в 1874 г. β -метил-антрацен, окислили его посредством хромовой кислоты в ледяной CH_3COOH , при кипении, в антрахинон-карбоную кислоту. Вслед за ними W. Hammerschlag⁽³⁾ описывает способ окисления β -метил-антрахинона в карбоную кислоту, который сводится к тому, что раствор β -метил-антрахинона в ледяной CH_3COOH

в течение шести часов кипятится с избытком хромовой кислоты. Однако эти авторы не указывают выхода. Впервые с количественными данными мы встречаемся у E. Börnstein'a (4) и у C. Liebermann'a с G. Glock'ом (5). Börnstein окисляет β -метил-антрахинон, растворяя 1 часть его в 6 ч. концентрированной H_2SO_4 и 1 ч. воды и внося в эту кашицу 2.5 ч. бихромата калия, после чего смесь нагревается до 110—120°. Выход на антрахинон-карбоновую кислоту—до 30% от теории. Liebermann и Glock окисляли β -метил-антрахинон иным путем. К 1 ч. метил-антрахинона в ледяной CH_3COOH они постепенно прибавляли 1½ ч. хромового ангидрида, растворенного в воде, и смесь нагревали в течение 3 часов на водяной бане. Выход кислоты достигал у них 40% от теории. H. Limpricht и O. Wiegand (6) отдают предпочтение способу Börnstein'a. Г. Мейер (7) описывает способ Eichholz'a, который якобы позволяет определить до 80% β -метил-антрацена в сырых антраценах в виде антрахинон- β -карбоновой кислоты. С диссертацией Eichholz'a мы не имели возможности познакомиться. Окисляя β -метил-антрацен в условиях, приведенных у Г. Мейера, мы получали кислоты максимум 38% от теории. Самого большего, чего мы могли добиться, окисляя β -метил-антрахинон в условиях Kafuku и Sebe (8), но выделяя при этом антрахинон-карбоновую кислоту в виде ее аммониевой соли (чего авторы не делали), это 67% от теории. Таким образом все известные нам способы окисления β -метил-антрахинона в антрахинон-карбоновую кислоту давали далеко не количественные результаты.

В связи с этим мы задались целью разработать способ именно количественного превращения β -метил-антрахинона в антрахинон-карбоновую кислоту. Кроме практического значения такого способа обладание им облегчило бы нам выяснение влияния самых разнообразных факторов на ход окисления, на его количественные результаты.

Рамки настоящей статьи не позволяют привести в ней все те эксперименты, которые были проведены нами в поисках оптимальных условий окисления. Результаты их будут описаны в другом месте. Отметим лишь, что эти эксперименты показали решающее влияние на окисление β -метил-антрахинона четырех факторов: температуры окисления, продолжительности его, количества CrO_3 и, что особенно интересно, воды. Учтя все это, нам удалось найти метод почти количественного окисления β -метил-антрахинона в антрахинон- β -карбоновую кислоту. Метод этот следующий: навеска β -метил-антрахинона (t° плавления 176°), равная одному грамму, растворяется при слабом нагревании в 50 мл ледяной уксусной кислоты. Трехгорлая колба с раствором помещается в водяную баню, нагретую до 70° и в раствор при интенсивном перемешивании его механической мешалкой постепенно вносятся 3.0 г растертого, сухого хромового ангидрида. Процесс окисления при температуре 70° продолжается 8 час. По истечении этого времени содержимое колбы охлаждается и затем разбавляется 400 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывается и промывается водой до исчезновения в фильтрате солей хрома. Осадок с фильтра переносится в колбу Эрленмейера, в которой обрабатывается при кипячении разбавленным раствором аммиака до тех пор, пока аммиачный фильтрат после его подкисления не перестанет выделять осадка. Раствор аммониевой соли карбоновой кислоты фильтруется и фильтрат подкисляется соляной кислотой. Выпадающая антрахинон-карбоновая кислота отфильтровывается через взвешенную воронку Шотта, промывается горячей водой и высушивается до постоянного веса. Выход кислоты 94—94.5% от теории. Кислота получается очень чистой, с точкой плавления 291—292°.

Приводим результаты нескольких типичных синтезов (табл. 1).

Тщательно вымораживая уксусную кислоту и хорошо высушивая хромовый ангидрид, нам удалось повысить выход антрахинон- β -карбоновой

кислоты до 96% от теории (опыты 5, 6 и 7-й). Дефицит 4—5% кислоты обусловлен неизбежной потерей вещества при выделении антрахинон-карбоновой кислоты, а главным разрушением ее в процессе окисления (табл. 2 и 3).

Таблица 1
Окисление β -метил-антрахинона по способу авторов статьи

№ опыта	Навеска β -метил-антрахинона в г	Выход антрахинон- β -карбоновой кислоты	
		в г	в % от теории
1	1.000	1.069	94.2
2	1.000	1.069	94.2
3	1.000	1.067	94.0
4	1.000	1.072	94.4
5	1.000	1.077	94.9
6	1.000	1.086	95.7
7	5.000	5.408	95.0

Таблица 2
Потеря кислоты, связанная с ее растворимостью в процессе обработки

Навеска антрахинон- β -карбоновой кислоты	Количество полученной обратно кислоты		Потеря в %	Потеря средняя в %
	в г	в %		
1.003	0.9984	99.5	0.5	} 0.5
1.000	0.9936	99.4	0.6	
1.000	0.9972	99.7	0.3	

Таблица 3
Действие хромового ангидрида на антрахинон- β -карбоновую кислоту в условиях окисления β -метил-антрахинона

Навеска антрахинон- β -карбоновой кислоты в г	Количество оставшейся антрахинон- β -карбоновой кислоты		Потеря в %	Средняя потеря в %
	в г	в %		
1.000	0.966	96.6	3.4	} 3.1
1.000	0.973	97.3	2.7	
1.000	0.968	96.8	3.2	

Варируя слегка условия, вероятно удастся свести это разрушение к минимуму и таким образом добиться теоретического выхода.

В настоящее время мы заняты разработкой технического метода окисления β -метил-антрахинона в антрахинон-карбоновую кислоту.

Выводы

Разработан метод окисления β -метил-антрахинона, позволяющий получить антрахинон- β -карбоновую кислоту с выходом до 96 % от теории.

Институт органической химии.
Академия Наук СССР.

Поступило
29 VI 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Weiler, Ber., 7, 4186 (1874). ² O. Fischer, Ber., 7, 4196 (1874).
³ W. Hammerschlag, Ber., 11, 82 (1878). ⁴ E. Börnstein, Ber., 16, 2609 (1883). ⁵ C. Liebermann u. G. Glock, Ber., 17, 888 (1884). ⁶ H. Limpricht u. O. Wiegand, Lieb. Ann., 311, 182 (1900). ⁷ Ганс Мейер, Анализ и определение органических соединений, 218. ⁸ К. Кафуку а. К. Себе, Bull. Chem. Soc. of Japan, 7, 119 (1932).