

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ АРАМИНИРОВАНИЯ ОКСИПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА

Л. П. КУЛЕВ, В. В. КОЯИН

Реакция араминирования оксипроизводных антрахинона имеет большое значение для получения некоторых ценных красителей, в первую очередь кислотных антрахиноновых [1, 2]. В качестве катализаторов, ускоряющих эту реакцию, применяются минеральные и органические кислоты (борная, соляная, серная, бензойная и др.), а также их соли [3]. По мнению некоторых авторов, роль этих веществ сводится к тому, что они дают с оксипроизводными антрахинона нестойкие промежуточные продукты, которые затем легче вступают в реакцию с ароматическими аминами, чем сами оксипроизводные. Например, в случае борной кислоты реакция идет через стадию образования нестойкого метаборнокислотного эфира [4, 5].

Экспериментальным подтверждением такого направления реакции считают тот факт, что при конденсации фталевого ангидрида с *p*-хлорфенолом в присутствии серной и борной кислот выделяется не чистый хинизарин, а соединение его в виде темно-коричневых кристаллов [16]. Приводятся также данные Димрота и Фауста [7], согласно которым уксусно-борный ангидрид реагирует с производными антрахинона, давая уксусно-борный эфир, переходящий затем при нагревании в вакууме в метаборный эфир. Однако такое толкование механизма реакции араминирования оксипроизводных антрахинона допустимо далеко не для всех веществ, испытанных в качестве катализаторов этой реакции, например, оно исключается для галоидоводородных кислот и некоторых их солей.

К этому следует добавить, что араминирование, как это было давно замечено [8, 9, 10, 11, 12], идет быстрее и легче, если в реакции участвуют не сами оксиантрахиноны, а их лейкосоединения. При этом условии уже и с борной кислотой невозможно образование эфиров указанного выше строения. Все это приводит к мысли, что для выяснения роли катализаторов при араминировании должны быть приняты во внимание не только свойства оксипроизводных антрахинона, но и свойства вступающих с ними во взаимодействие ароматических аминов, в первую очередь — их способность к комплексообразованию. В самом деле, в литературе имеются многочисленные примеры, свидетельствующие о том, что ароматические амины образуют комплексы с самыми разнообразными веществами, в том числе и с теми, которые применяются в качестве ускорителей реакции араминирования. Так, например, анилин дает молекулярные соединения с минеральными и органическими кислотами, солями и многими органическими соединениями [13—17]. Если в реакции араминирования оксипроизводных антрахинона участвуют комплексы подобного рода, она должна ускоряться в присутствии веществ, образующих эти комплексы с ароматическими аминами, так как при комплексообразовании расшатываются связи между атомами водорода и азота, вследствие чего амины становятся более реакционноспособными. Для проверки этих соображений нами были получены описанными в литературе способами [17, 20] различные комплексы, свойства которых приведены в таблице 1, и поставлены опыты по араминированию как с готовыми комплексами, так и со смесью отдельных веществ, входящих в состав этих комплексов.

Таблица 1

Состав комплекса	Т. пл.°	Цвет	Вид кристалла
Борная кислота+анилин		белый	мелкие иглы
Анилин+гидрохинон	90°	бесцветн.	таблички
Ортофосфорная кислота+анилин	169	белый	мелкие иглы
Метафосфорная кислота+анилин	158	белый	мелкие иглы
Анилин+хлористый цинк	248	белый	шелковистые кристаллы
Метафосфорная кислота+пара-толуидин	208	белый	мелкие иглы
Орто-толуидин+хлористый цинк	195	белый	шелковистые кристаллы
Метафосфорная кислота+орто-толуидин	172	белый	мелкие иглы
Бета-нафтиламин+соляная кислота	197	белый	таблички
Бета-нафтиламин + метафосфорная кислота	180	белый	мелкие иглы
Бета-нафтиламин + хлористый цинк	288	белый	шелковистые кристаллы

Во всех случаях готовые комплексы действовали намного активнее смеси компонентов, причем особенно заметная разница наблюдалась при сравнительно невысоких температурах, например, при нагревании в спирте (табл. 2).

Таблица 2

хини-зари-на	Количество вещества в г										Т реакции в град	Время реак-ции, час.	Выход про-дукта анилиди-рования	
	лейко-хини-зари-на	анилина	борной к-ты	комплекса борной ки-слоты+анил	27-проц-ной соляной к-ты	соляно-кисл.	анилина	укусной ки-слоты	ацетанилида	спирта			в г	в проц.
2,44	0,56	3,4	0,8	—	—	—	—	—	—	18,7	78	2	0,86	22,2
2,44	0,56	—	—	4,2	—	—	—	—	—	50,0	78	2	0,97	24,6
2,44	0,56	3,4	—	—	0,8	—	—	—	—	18,7	78	7	0,23	3,3
2,44	0,56	—	—	—	—	4,2	—	—	—	50,0	78	7	0,15	3,8
2,44	0,56	3,4	—	—	—	—	0,8	—	—	18,7	78	7	0,07	1,81
2,44	0,56	—	—	—	—	—	—	4,2	—	50,0	78	7	0,012	0,31

Из таблицы видно, что готовые комплексы ускоряют реакцию анилидирования сильнее, чем отдельные катализаторы. С исчезновением комплекса реакция замедляется. Так, например, анилин и уксусная кислота дают при низких температурах комплекс состава анилинуксусная кислота. С повышением температуры выход анилидпроизводного заметно снижается, так как комплекс указанного выше состава разрушается и происходит образование ацетанилида, который обладает уже значительно меньшей активностью, чем комплекс анилина с уксусной кислотой.

Убедительным доказательством связи каталитической активности веществ с их комплексообразующей способностью могут служить опыты с двухатомными фенолами. Так, пирокатехин и гидрохинон, образующие комплексы с анилином [17], значительно ускоряют реакцию арамнирования, в то время как резорцин, не дающий молекулярных соединений с тем же амином, почти не оказывает каталитического действия при анилидировании хинизарина (табл. 3).

Таблица 3

Время на- гревания в часах	Катализатор	Выход продукта	
		в г.	в проц.
1	без катализатора	0,24	6,1
1	резорцин	0,284	7,2
1	пирокатехин	1,1	27,9
1	гидрохинон	0,95	24,1

Существенное влияние на активность катализатора должна оказывать и прочность комплекса его с амином. Прочность комплексов определялась следующим образом. В колбу с обратным холодильником вносят 1 г испытуемого вещества и 25 мл. бензола. Нагревают на кипящей водяной бане в течение 10, 20, 30 и т. д. минут; нерастворимый в бензоле остаток отфильтровывают, промывают 25 мл бензола и высушивают в вакуум-эксикаторе до постоянного веса. Убыль в весе через определенные промежутки времени характеризует прочность комплекса к нагреванию. Поставленные нами опыты по определению стойкости некоторых комплексов при нагревании в бензоле показали, что наиболее прочные из них проявляли наименьшую активность при араминировании оксипроизводных антрахинона, а наименее прочные — наоборот. Например, комплекс борной кислоты с анилином почти нацело распадается при 6-часовом нагревании в бензоле, тогда как комплекс того же амина с метафосфорной кислотой, далеко уступающей по каталитическому действию первой, за тот же промежуток времени распадается только на 33—34%.

Таблица 4

Комплексы	Уменьшение веса комплекса в проц.					
	время нагревания в минутах					
	10	20	30	40	50	60
Борная кислота+анилин	18,7	24,6	35	45,4	60,1	68,4
Хлористый цинк+анилин	1,4	6,5	14,4	21,3	26,3	30,4
Метафосфорная кислота+анилин	17,7	20,4	21,4	21,9	22,4	22,9

Несмотря на то, что опыты по определению прочности комплексов ограничиваются только теми катализаторами, которые не растворяются в бензоле, они все же достаточно убедительно свидетельствуют о тесной зависимости между каталитической активностью добавок и стойкостью образуемых ими молекулярных соединений с ароматическими аминами.

Прочность комплекса зависит не только от характера катализатора, но и от природы амина. Существенная разница наблюдается, например, в прочности комплексов хлористого цинка с разными аминами.

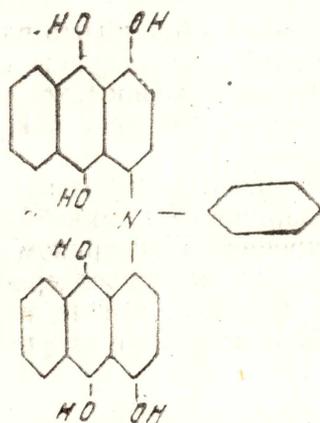
Таблица 5

Комплексы	Время на- гревания в минутах	Уменьшение веса комплекса в проц.
Хлористый цинк+ортолуидин	120	4,63
Хлористый цинк+метатолуидин	60	18,6
Хлористый цинк+бетанафтиламин	60	21,0
Хлористый цинк+анилин	60	30,4

Весьма значительное ускорение реакции имело место при араминировании лейкопроизводных оксиантрахинонов даже при условии, если она

проводилась в присутствии мало активных катализаторов.

С сильными катализаторами, например, с борной кислотой реакция с лейкосоединениями сопровождалась осмолением продукта, а в более мягких условиях (в спиртовой среде) с тем же катализатором получались с хорошим выходом дианилидпроизводные, которые почти отсутствовали при других ускоряющих добавках. При нагревании в спирте лейкохинизарина с готовой солью (анилин+борная кислота) нами получено неопи-санное в литературе соединение, имеющее, по-видимому, следующее строение:



Вещество выпадает из спирта в виде красивых блестящих кристаллов черного цвета.

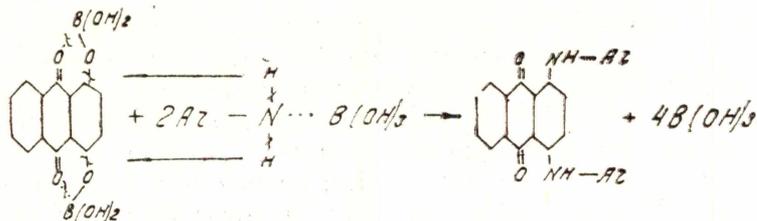
Найдено в % азота 2,57. Вычислено в % азота 2,60. Молекулярный вес (криоскопическим методом). Вычислен — 445,532. Найден — 436,176.

Образование этого вещества является следствием расшатывания связей у обоих атомов водорода аминогруппы. Таким образом, борная кислота оказывает наиболее сильное каталитическое действие при араминировании оксипроизводных антрахинона, что можно объяснить следующими причинами. Координационное число бора в образуемых им комплексах, как правило, равно 4. Атомы и атомные группы, окружающие атом бора, располагаются по трем углам тетраэдра, четвертый угол которого остается свободным. Здесь создается положительное электрическое поле значительной интенсивности. Так, если принять для величины радиуса иона бора 0,2 ангстрэм, то «напряженность ионного поля» будет равна 75, т. е. много больше, чем, например, для алюминия. Отсюда понятна склонность соединений бора к образованию комплексов с различными веществами, в том числе и органическими.

А. А. Гринберг указывает [18], что напряженностью ионного поля объясняется сильно выраженная тенденция бора к образованию амидов в результате взаимодействия с аммиаком, а также способность давать внутрикомплексные соединения с гидроксилсодержащими органическими веществами. На основании этого можно представить себе следующий механизм каталитического действия борной кислоты при араминировании оксипроизводных антрахинона. Борная кислота, присоединяясь комплексно к ароматическому амину, расшатывает связи атомов водорода в аминогруппе и делает их подвижными.

Одновременно с этим она реагирует с гидроксильными группами оксиантрахинона, образуя борнокислый эфир внутрикомплексного типа (при более высоких температурах может получаться метаборнокислый эфир такого же типа).

Оба комплекса не стойки в условиях реакции араминирования и легко распадаются, освобождая борную кислоту, которая вновь вступает во взаимодействие с амином и оксипроизводным антрахинона.



При других катализаторах, например, галоидоводородных кислотах, ускоряющее действие обуславливается только влиянием их на ароматический амин, у которого водород аминогруппы становится подвижным в результате комплексообразования, эфиров же указанного выше внутрикомплексного типа эти вещества давать не могут, чем и объясняется их сравнительно малая активность.

Следует, однако, иметь ввиду, что замыкание пяти-шестичленных циклов (по аналогии с ализариновыми лаками) должно повлечь за собой значительное увеличение прочности внутрикомплексной соли. В первую очередь это должно относиться к металлосодержащим катализаторам, например, хлористому цинку, который, тем не менее, по своей активности оказался очень близким к борной кислоте (табл. 6).

Таблица 6

Количество вещества	в г			Спирта в мл.	Темп. ре- акции в град.	Время реакции в часах	Выход продукта	
	хинизарина	анилина	борной кислоты				в г	в проц.
2.44	3.4	0.8		30	78	7	1.15	29.3
2.44	3.4		0.8	30	78	7	1.10	28.4

Остается допустить, что хлористый цинк не дает здесь соединений типа ализариновых лаков, каталитическая же активность его связана прежде всего с образованием реакционноспособных комплексов с аминами и сильным конденсирующим действием, сопровождающимся отщеплением воды за счет гидроксила оксипроизводного и водорода аминогруппы.

Тенденцию к замыканию пяти-и шестичленных колец проявляют, вероятно, и сами оксипроизводные антрахинона, например, ализарин, хинизарин, пурпурин, у которых водород альфа-оксигруппы связан с кислородом карбонила водородной связью [19].

Кольца эти менее прочны, чем у ализариновых лаков, но для разрыва их все же требуются довольно жесткие условия. Поэтому реакция арамирования оксипроизводных антрахинона, даже в присутствии сильных катализаторов, идет с удовлетворительными выходами только при сравнительно сильном и продолжительном нагревании.

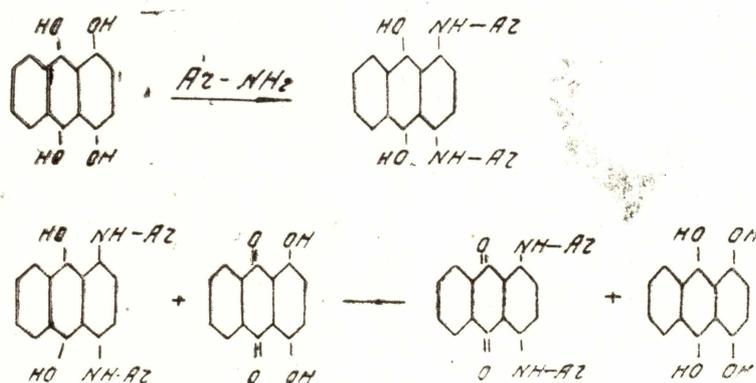
Наоборот, лейкопроизводные оксиантрахинонов при любых условиях реагируют немного легче и быстрее, так как за отсутствием карбонильных групп они не способны к образованию прочных циклов.

Весьма важно, что и сами лейкосоединения оказывают ускоряющее действие на реакцию арамирования оксипроизводных антрахинона. Так, если нагревать смесь хинизарина, анилина и лейкохинизарина в кипящем спирте, то получается ариламинопроизводное с гораздо более высоким выходом, чем с одним хинизарином.

Таблица 7

Хинизарина	Лейкохинизарина в г	Анилина в г	Борной кислоты в г	Спирта в мл	Темп. в град.	Время реакции в час.	Выход продук.	
							в г	в проц.
3	—	3.4	0.8	75	78	12	0.55	14
2.44	0.56	3.4	0.8	75	78	7	3.36	85.4

Для заметного ускорения реакции достаточно очень небольших количеств лейкосоединения. Например, для получения анилидпроизводного с выходом до 50% требуется всего около 0,0023 моля лейкохинизарина. Здесь, надо думать, имеют место окислительно-восстановительные процессы, благодаря которым ариламинопроизводное лейкохинизарина в результате окисления переходит в кетонную форму, сам же хинизарин, играющий роль окислителя, восстанавливается до лейкохинизарина:



Образовавшийся при этой реакции лейкохинизарин в свою очередь подвергается араминированию и процесс повторяется в том же порядке.

О благоприятном действии лейкопроизводных оксиантрахинонов свидетельствует и тот факт, что при получении некоторых кислотных оксиантрахиноновых красителей к реакционной смеси оказалось полезным добавлять немного цинковой пыли, в присутствии которой оксиантрахинон частично восстанавливается до лейкосоединения и тем самым способствует значительному ускорению реакции араминирования (см., напр., кислотный антрахиноновый сине-черный [19]).

Выводы

1. Изучено каталитическое действие комплексных соединений ароматических аминов с минеральными кислотами, солями минеральных кислот и двухатомными фенолами при араминировании оксипроизводных антрахинона. Установлено, что в присутствии готовых комплексов реакция араминирования идет значительно быстрее, чем со смесью веществ, входящих в состав этих комплексов, причем активность катализаторов находится в обратной зависимости от стойкости комплекса к нагреванию; наименее прочные комплексы с ароматическими аминами дает борная кислота, проявляющая во всех случаях наиболее сильное каталитическое действие.

2. Показано, что каталитическое действие различных веществ в первую очередь обусловлено комплексным присоединением их к ароматическим аминам, в результате чего происходит расшатывание связей между атомами водорода и азота и амины легче вступают во взаимодействие с оксипроизводными антрахинона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беззубец М. К., Розина В. С. ЖХП, 21, 1152, 1948.
2. Химия и химическая технология № 3, 211, 1953.
3. Герм. пат. 86150 (1894)—F., B. 4, S. 308.
4. Орлов Н. Н. Успехи в области красителей и полупродуктов, гос. тех. изд. Украины, Киев, 1936.
5. Schmidt, Z. ang. Ch., 41, 80, 1929.
6. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, госхимиздат, 1950.
7. O. Dimroth, T. Faust, Ber., 54, 3020, 1921.
8. Герм. пат. 92223 (1866)—F., B. 6, S. 320.
9. Grandmougin, I. pr. Chem., 76, 124, 1907.
10. Zahn, Ochwat, Lieb. Ann., 560, 462; 1928.
11. P. Friedländer, G. Schick, Z. ang. Ch., 3, 218, 1890.
12. Герм. пат., 205149, Zbl., 477, 1909 I.
13. Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, IV Auflage, B. XII, 118, 1929.
14. Reikow, Scharbanow, Zbl., 22, 1854. I.
15. Reddelien, Lieb. Ann. 388, 165, 1918.
16. R. Kremann, Monatsh., 27, 93, 1906.
17. F. Mylius, Ber., 19, 999, 1886.
18. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений, Москва, 424, 1951.
19. Коган И. И. Химия красителей (синтетических), ОНТИ, 1938.
20. Z. Spiegel, T. Spiegel, Zbl., 1611, 1904, II.

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОТМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.:	Строка	Напечатано	Следует читать
7	11 сн.	электроакцепторные	электрондонорные
21	11 сн.	кислые фенолы	кислые нитрофенолы, фенолы
22	15 сн.	сульфодилизин	сульфодимезин
33	22 св.	азопроизводимых	азопроизводных
33	7 сн.	акильных	алкильных
37	3 св.	п-ацетаминобензальдегидину	п-ацетаминобензальдегида
38	23 сн.	сукциноксидизы	сукциноксидазы
39	21 св.	интенсивные	интенсивно
48	16 св.	метаборнокислотного	метаборнокислого
49	12 сн.	анилинуксусная	анилин+уксусная кислота
79	6 сн.	хнояновый	яновый
93	2 сн.	до трех почти	до трех часов почти
103	4 сн.	с формальдегидом:	с формальдегидом,
104	9 сн.	Сульфат	Сульфит
118	11 сн.	ПН	АН
126	15 сн.	20—30	20—23
127	1 св.	углем	угля
127	6 св.	приведенных	проведенных
129	16 сн.	при температурах	при различных температурах
132	12 сн.	разделенный	раздельный
164	4 сн.	Летучие горючие	Летучие на горючую массу
169	9 сн.	давления и максимум»	давления» и максимум
169	10 сн.	исходящую	нисходящую