

УДК 547.673

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА С ИОДОМ В ОЛЕУМЕ КАК ПРОЦЕСС, ПОЗВОЛЯЮЩИЙ ИОДИРОВАТЬ И ГИДРОКСИЛИРОВАТЬ ЯДРО АНТРАХИНОНА

Денисов В.Я., Илясова Н.С., Лузгарев С.В.,
Ткаченко Т.Б., Чуйкова Т.В.

ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», Россия, Кемерово,
e-mail: vdenisov@kemsu.ru

Впервые изучено взаимодействие раствора иода в олеуме с 1-амино-, 1-метиламино-, 1,4- и 1,5-диаминоантрахинонами, 1,4-диоксиантрахиноном (хинизарином). Установлено, что 1-аминоантрахинон, а также 1-метиламиноантрахинон при обработке иодом в 63%-ном олеуме при комнатной температуре подвергаются окислительному превращению (реакция Бона-Шмидта) с образованием 1-амино- или 1-метиламино-4-ксиантрахинонов. В случае 1,5-диаминоантрахинона получен 1,5-диамино-4,8-диоксиантрахинон. Высказаны предположения об активирующей роли иода в реакции Бона-Шмидта. Иначе ведет себя при обработке иодом в олеуме 1,4-диаминоантрахинон, который превращается в олеуме в бис-сульфимидоэфир, устойчивый к окислению. При нагревании (95°C, 5 часов) эквимолярных количеств 1,4-диаминоантрахинона и иода в 63%-ном олеуме и последующем разложении реакционной смеси льдом получен 5,8-диод-1,4-диаминоантрахинон. Таким образом, нами установлен факт прямого иодирования 1,4-диаминоантрахинона в боковое кольцо, не содержащее аминогрупп. Можно было ожидать, что борный комплекс хинизарина будет вести себя аналогично бис-сульфимидоэфир 1,4-диаминоантрахинона. Действительно, при обработке борного комплекса хинизарина иодом в 63%-ном олеуме имеет место прямое иодирование бокового кольца, не содержащего гидроксильных групп, но, неожиданно, в положение 6 (выход продукта иодирования 87%). Высказаны предположения о причинах наблюдаемой необычной ориентации электрофильного замещения в борном комплексе хинизарина. С использованием 6-иодхинизарина в качестве промежуточного продукта для получения кислотных антрахиноновых красителей нами осуществлен синтез 6-иод-1,4-диариламиноантрахинонов, содержащих как стерически незатрудненные (п-толуидин), так и стерически затрудненные (мезидин) ариламиногруппы. Путем сульфирования 5%-ным олеумом 6-иод-1,4-ди(п-толуидино)антрахинона получен кислотный краситель, являющийся иодированным аналогом известного красителя «хромовый зеленый антрахиноновый». Полученный краситель окрашивает шерсть в более чистый зеленый цвет, чем известный краситель.

Ключевые слова: 1-амино-, 1-метиламино-, 1,5- и 1,4-диаминоантрахиноны, борный комплекс хинизарина, иод, олеум, гидроксילирование аминантрахинонов, иодирование кольца, не содержащего гидроксильных или аминогрупп, 6-иодхинизарин и красители на его основе

INTERACTION OF ANTHRAQUINONE DERIVATIVES WITH IODINE IN THE OLEUM AS A PROCESS ALLOWED IODINATION AND HYDROXYLATION OF KERNEL OF A ANTHRAQUINONE

Denisov V.Ya., Ilyasova N.S., Luzgarev S.V.,
Tkachenko T.B., Chuykova T.V.

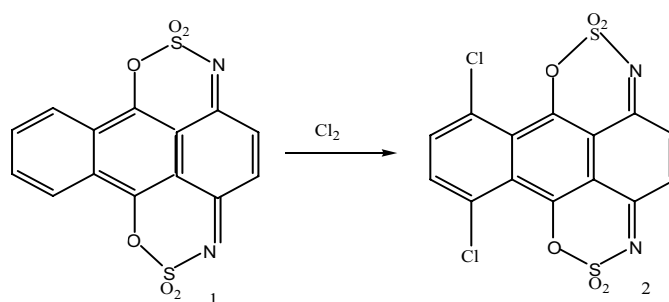
Kemerovo State University: Kemerovo, Russia, Kemerovo, e-mail: vdenisov@kemsu.ru

The interaction of iodine solution in oleum with 1-amino-, 1-methylamino-, 1,4- diaminoanthraquinones, 1,4-dioxyanthraquinone (quinizarin) was studied for the first time. It was found that 1-aminoanthraquinone and also 1-methylaminoanthraquinone undergo the oxidative conversion (the reaction of Bohn-Schmidt) with formation of 1-amino- or 1-methylamino-4-oxyanthraquinones by the iodine treatment in the 63% oleum at room temperature. The 1,5-diamino-4,8-dioxyanthraquinone is obtained in case of 1,5-diaminoanthraquinone. The assumptions about the activating role of iodine in the reaction of Bohn-Schmidt were made. 1,4-Diaminoanthraquinone behaves differently by the iodine treatment in oleum – it turns into a bi-sulphidimidoether resistant to the oxidation. By heating (95°C, 5 hours) of equimolar amounts of 1,4-diaminoanthraquinone and iodine in the 63% oleum and subsequent decomposition of the reactionary mixture by ice, the 5,8-diiodine-1,4-diaminoanthraquinone was obtained. Thus, we have established the fact of direct iodination of 1,4-diaminoanthraquinone into the side ring, which doesn't contain aminogroups. One might expect that the boron complex of quinizarin will behave similarly to the bis-sulphidimidoether of 1,4-diaminoanthraquinone. Indeed, the direct iodination of the side ring, which doesn't contain the hydroxyl groups, happens in case of the treatment of boron complex by iodine in the 63% oleum, but unexpectedly in the position 6 (the product yield of iodination - 87%). The assumptions about the causes of the observable unusual orientation of electrophilic substitution in boron complex of quinizarin were made. By using the 6-iodinequinizarin as intermediate product in order to get the acid anthraquinone dyes, we synthesized 6-iodine-1,4-diarylaminoanthraquinones, which contain both the sterically unhindered (p-toluidine) and sterically hindered (mesidine) arylaminogroups. By sulfonation of 6-iodine-1,4-di-(p-toluidine) with 5% oleum the acid dye is obtained. It is the analog form of the well-known dye "chrome green anthraquinone". The derived dye colors wool in a purer green, than the well-known dye.

Key words: 1-amino-, 1-methylamino-, 1,5- and 1,4-diaminoanthraquinones, boron complex of quinizarin, iodine, oleum, hydroxylation of aminoanthraquinones, iodination of ring, not containing of hydroxylic or amino groups, 6-iodquinizarin and paints on this base

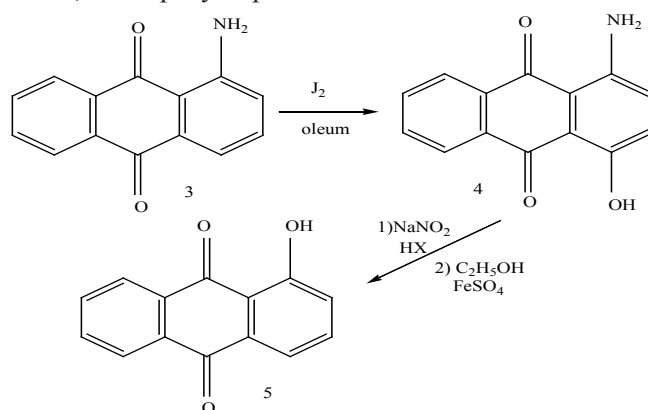
Иодпроизводные антрахинона обычно получают нуклеофильным замещением на атом иода диазогруппы или других атомов галогенов [1, с. 189, 236]. О прямом иодировании ядра антрахинона имеется мало данных. Сообщено о получении 1,5- и 1,8-дииодантрахинонов путем обработки антрахинона иодом в смеси серной и азотной кислот [2]. Двумя группами исследователей изучено прямое иодирование 1- и 2-аминоантрахинонов и показано, что эти соединения иодируются в орто- и пара-положения к аминогруппе при действии иода в уксусной кислоте в присутствии ацетата серебра [3] или при действии иода и иодноватой кислоты в присутствии серной кислоты [4]. С целью развития способов прямого иодирования ядра антрахинона нами изучено действие на аминоантрахиноны иода в олеуме. Ранее эта реакция не исследовалась. Как известно

[5, с. 9, 13], 1-аминоантрахинон, а также 1,4-диаминоантрахинон при хлорировании в олеуме дают 5,8-дихлор-1-амино- и 5,8-дихлор-1,4-диаминоантрахиноны соответственно, т.е. хлорируются в альфа-положения незамещенного кольца. Изменение ориентации электрофильного замещения при галогенировании в олеуме обусловлено тем, что первичная аминогруппа в результате взаимодействия с компонентами олеума (триоксидом серы, пироксеной кислотой) утрачивает свойства электронодонорного заместителя. В частности, 1-аминоантрахинон протонируется по аминогруппе с превращением ее в электроноакцепторную аммонийную группу, а 1,4-диаминоантрахинон превращается в циклический бис-сульфимидоэфир (1), который является производным 1,4-антрахинона и хлорируется в положения 5 и 8, образуя соединение 2 [5, 6].



Можно было ожидать, что иодирование аминоантрахинонов в олеуме будет происходить аналогично хлорированию. Однако результаты проведенного нами исследования оказались существенно отличающимися от ожидаемых. При добавлении к раствору 1-аминоантрахинона (3) в 63%-ном олеуме эквивалентного количества иода и последующем выдерживании реакционной смеси при комнатной температуре наблюдалось (методом ТСХ на пластинках Силуфол) постепенное исчезновение исходного амина и образование более глубоко окрашенного соединения в качестве основного продукта реакции. Через 4 часа исходный амин практически полностью расходовался. После того, как продукт реак-

ции (4) был выделен и проведено изучение его строения, выяснилось, что он содержит первичную аминогруппу, гидроксильную группу и не содержит атомов иода. При диазотировании и замещении диазониевой группы на водород из него был получен 1-оксиантрахинон (5), что указывало на вхождение гидроксильной группы в альфа-положение ядра антрахинона. Сравнение соединения 4 с заводским образцом 1-амино-4-оксиантрахинона выявило их идентичность. Таким образом, в результате взаимодействия 1-аминоантрахинона с иодом в крепком олеуме произошло не иодирование, а гидроксילирование ядра антрахинона в пара-положение к аминогруппе. Выход соединения 4 составил 70%.



Гидроксилирование окси- и аминокантрахинонов действием концентрированного олеума известно как реакция Бона-Шмидта [1, с. 228; 7-10]. Установлено, что 1-аминокантрахинон гидроксилируется в положении 4 при выдерживании в 80%-ном олеуме в течение нескольких суток при температуре 25-400С [9]. Катализаторами реакции Бона-Шмидта являются ртуть и селен, примеси которых содержатся в техническом олеуме; в химически чистом растворе триоксида серы в серной кислоте реакция не идет [1, с.229]. Для ускорения реакции гидроксилирования используют добавки таких окислителей, как диоксид марганца, диоксид свинца, персульфаты, нитрит натрия. В присутствии добавок галогенов процесс гидроксилирования сопровождается процессом галогенирования. Так, при обработке 1,4-диамино-антрахинона в 20%-ном олеуме хлором или бромом в присутствии иода образуются соответствующие 1,4-диамино-5,8-дигидрокси-6,7-дигалогеноантрахиноны [1, с. 229].

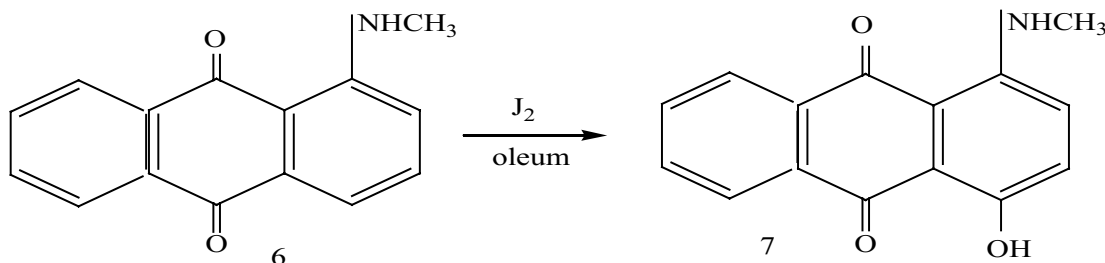
О роли добавок иода в реакции Бона-Шмидта сведений нет. Как найдено нами, реакция доходит до конца (за 4 часа при комнатной температуре) только при использовании не менее, чем 0.5 моля иода на 1 моль 1-аминокантрахинона. Если взять иод в количестве 0.2 или 0.1 моля на 1 моль 1-аминокантрахинона, то даже при увеличении времени реакции до 8 часов в смеси остается не вступивший в реакцию 1-аминокан-

трахинон. В соответствии с представлениями о свободнорадикальном механизме реакции Бона-Шмидта с участием радикала $\text{HSO}_4\cdot$, возникающим при гомолизе пирсерной кислоты [9, с. 108] логичным является предположение, что иод, действуя как донор электронов, способствует процессу образования радикальных частиц из пирсерной кислоты:



Приведенная схема, согласно которой одна молекула иода участвует в генерировании двух радикалов $\text{HSO}_4\cdot$, объясняет наблюдаемую стехиометрию реакции гидроксилирования 1-аминокантрахинона.

1-Метиламиноантрахинон (6) при обработке иодом в олеуме реагирует аналогично 1-аминокантрахинону: при выдерживании его вместе с эквимольным количеством иода в 63%-ном олеуме (2 часа при комнатной температуре) получен 1-метиламино-4-оксиантрахинон (7) с выходом 61%. Строение продукта реакции доказано элементным анализом, ИК и ПМР спектрами. В спектре ПМР (в дейтерохлороформе) наблюдаются сигналы при 3.55 м.д. (дублет, $J = 7$ Гц), 7.07 м.д. (широкий), 7.65 – 8.37 м.д. (A2B2-система), 10.03 м.д. (мультиплет), 13.81 м.д. (синглет), которые отвечают протонам группы NH_3 , двум протонам замещенного бокового кольца, протонам незамещенного бокового кольца, протону вторичной аминогруппы, протону гидроксильной группы соответственно.



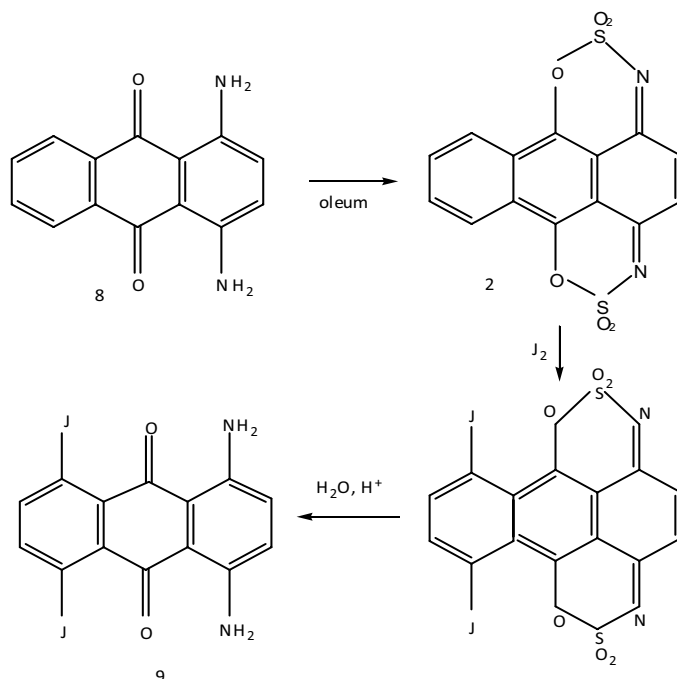
1,5-Диаминоантрахинон более устойчив, чем 1-аминокантрахинон, к действию иода в олеуме: в 63%-ном олеуме в присутствии иода (2 моля на 1 моль амина) его полное превращение достигается лишь через 70 часов при комнатной температуре. При этом получается смесь нескольких продуктов реакции, из которых нам удалось выделить и идентифицировать 1,5-диамино-4,8-диоксиантрахинон (выход 14%). Среди неидентифицированных продуктов реакции преобладают глубоко окрашенные, растворимые в воде соединения, являющиеся, вероятно, сульфокислотами 1,5-диамино-4,8-диоксиантрахинона.

Как указывалось выше, 1,4-диаминоантрахинон в крепком олеуме образует цикли-

ческий бис-сульфимидозфир (1), который представляет собой производное 1,4-антрахинона. Это обстоятельство существенно изменяет реакционную способность бокового кольца, несущего аминогруппы, в частности, дезактивирует его к электрофильному замещению. По аналогии с реакцией хлорирования следовало ожидать, что 1,4-диаминоантрахинон будет реагировать с иодом за счет незамещенного бокового кольца. Действительно, при нагревании (950С, 5 час) в 63%-ном олеуме эквимольных количеств 1,4-диаминоантрахинона (8) и иода с последующим выливанием реакционной смеси на лед, гидролизом сульфимидных групп и хроматографированием продуктов реакции на окиси алюминия нами был получен с выходом

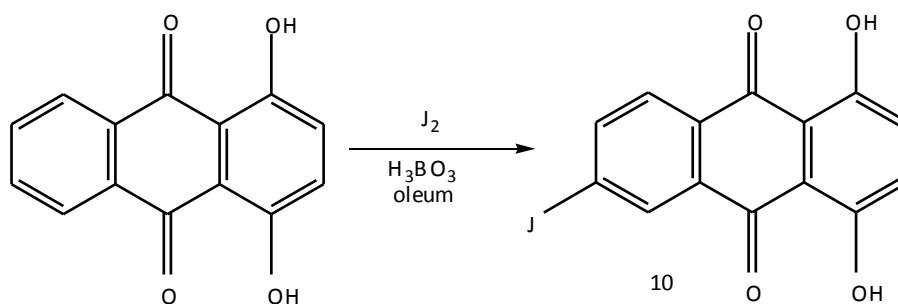
56% 5,8-диод-1,4-диаминоантрахинон (9).
Строение последнего установлено на осно-

вании данных элементного анализа, ИК, УФ
и ПМР спектров.



Хинизарин (1,4-диоксиантрахинон) при нагревании с борной кислотой в уксусном ангидриде или олеуме образует хелатные комплексы, напоминающее по своей структуре и реакционной способности бис-сульфимидоэфир 2, получаемый из 1,4-диамино-антрахинона [1, с.93]. Борцетаты выделены и изучены в кристаллическом состоянии, борсульфаты получают и используют без выделения в реакциях, проводимых в олеуме. Известно, что хинизарин в виде комплекса с борной кислотой хлорируется в олеуме в положения 5 и 8 [1, с. 184]. Следовало ожидать аналогичного поведения борсульфатного комплекса хинизарина в реакции иодирования. Как нами установлено, при обработке хинизарина иодом в смеси 63%-ного олеума и борной кислоты (мольное соотношение хинизарин : иод : борная кислота равно 1 : 2 : 2.3) при температуре 90-950С имеет место прямое иодирова-

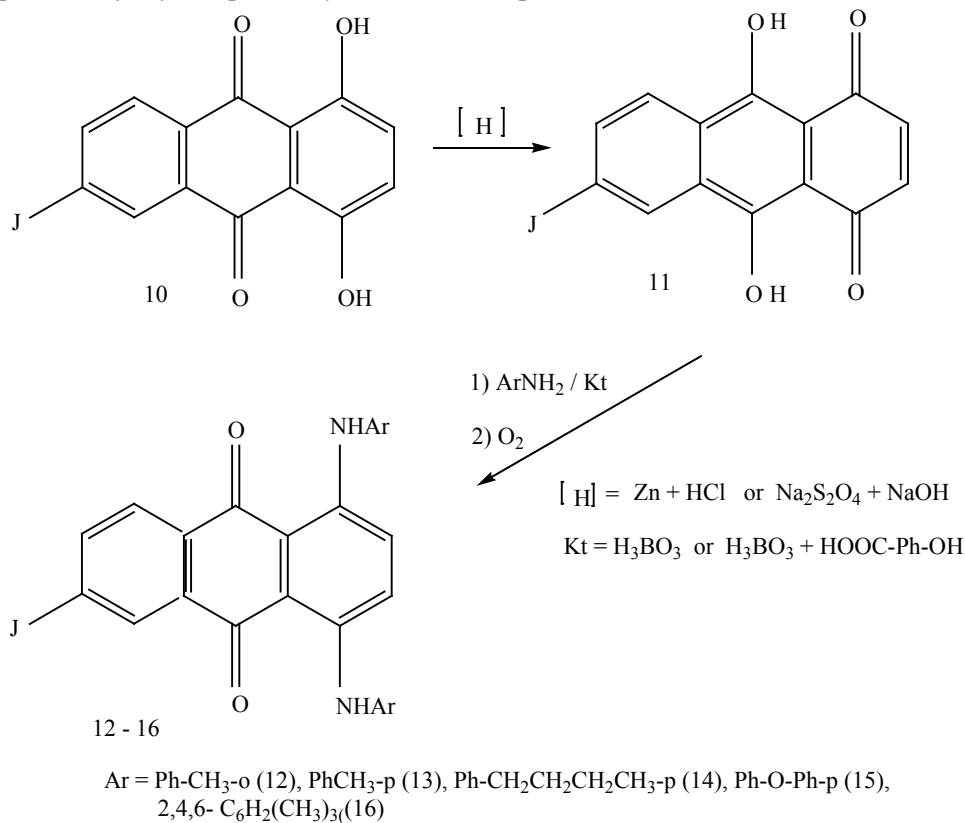
ние хинизарина в боковое кольцо, не содержащее гидроксильных групп, но, неожиданно, в положение 6. Продуктом реакции является 6-иодхинизарин (10), получающийся с выходом 87%. Строение соединения 10 доказано данными элементного анализа, ИК и ПМР спектров. В ИК спектре (в КВг) наблюдаются полосы поглощения гидроксильных (3440 см-1 широкая полоса) и карбонильных (1630 см-1) групп, связанных внутримолекулярной водородной связью. Отсутствуют полосы в области 700-750 см-1, которые характерны для бокового кольца, имеющего 4 соседних атома водорода. Спектр ПМР (в 100%-ной серной кислоте, внешний стандарт ТМС) содержит 4 сигнала протонов ядра (δ , м.д.): 7.50 с, 7.93 д, $J=9.6$ Гц, 8.29 д, $J=9.6$ Гц, 8.60 с, которые отвечают соответственно двум протонам в положениях 2 и 3, протону в положении 7, протону в положении 8 и протону в положении 5.



Точная структура боросульфатного комплекса хинизарина (БКХ) неизвестна, так как комплекс получают и перерабатывают далее, не выделяя из реакционной смеси. Поэтому различная ориентация электрофильного замещения при иодировании бис-сульфоимидоэфира 1,4-диаминоантрахинона (2), с одной стороны, и БКХ, с другой стороны, может быть объяснена лишь предположительно. По литературным данным [1, с. 182, 174] БКХ ведет себя аномально в реакциях нитрования и сульфирования: он не нитруется в отличие от соединения 2, которое дает 5-нитропроизводное, при сульфировании в присутствии соли ртути, катализирующей замещение в альфа-положении антрахинонового ядра, образует 6-сульфо кислоту. Можно предположить, что в БКХ существенную роль играет стерическое экранирование альфа-положений боросульфатными группами $-B(OSO_3H)_2$. Поэтому объемные электрофильные реагенты (SO_3 , I_3^+) преимущественно атакуют положения 6 или 7.

6-Иодхинизарин (10) представляет интерес как промежуточный продукт для синтеза антрахиноновых красителей. На его основе могут быть получены труднодоступные 6-ариламино-1,4-диокси- и 1,4,6-триариламиноантрахиноновые красители, а также иодсодержащие 1,4-диариламиноантрахиноновые красители, которые благодаря специфическому аукохромному влиянию

атома иода будут обладать новыми колористическими оттенками. С целью получения красителей последнего типа нами проведена конденсация 6-иодхинизарина с рядом ароматических аминов по известной методике, отличающейся тем, что конденсацию ведут в присутствии цинка, соляной кислоты и борной кислоты. Данная методика оказалась пригодной в случае использования стерически незатрудненных ариламинов (о- и п-толуидинов, п-н-бутиламина, п-амино-дифенилоксида). Однако при использовании стерически затрудненного ароматического амина (мезидина) выход целевого соединения был низким. Более гладко происходила конденсация мезидина с лейко-6-иодхинизарином, приготовленным заранее путем восстановления 6-иодхинизарина дитионитом натрия в щелочном растворе. Наиболее высокий выход 6-иод-1,4-димезидиноантрахинона достигнут в присутствии добавок борной и салициловой кислот. Смесь салициловой и борной кислот в мольном соотношении 1 : 7 особенно эффективна. Строение полученных 6-иод-1,4-диариламиноантрахинонов подтверждено данными элементного анализа, ИК и УФ спектров. В электронных спектрах поглощения этих соединений наблюдается двойная полоса в области 610-680 нм, характерная для 1,4-диаминопроизводных антрахинона [11].



При сульфировании, которое происходит за счет ариламиногрупп, 6-иод-1,4-диариламиноантрахиноны превращаются в кислотные красители, являющиеся иодпроизводными известных кислотных антрахиноновых красителей. Так, путем сульфирования 5%-ным олеумом 6-иод-1,4-ди (п-толуидино)антрахинона получен кислотный краситель, являющийся иодированным аналогом известного красителя «хромовый зеленый антрахиноновый». Полученный краситель окрашивает шерсть в более чистый зеленый цвет, чем известный краситель.

Список литературы

1. Горелик М.В. Химия антрахинонов и их производных. М.: Химия, 1983. 296 с.
2. Новиков А.Н., Слюсарчук В.Т., Чаплыгин Г.А. // Изв. ТПУ, 1976, т.274, с. 7-9; РЖХим, 1977, 20Ж165.
3. Morley J.O. // J. Chem. Soc. Perkin II, 1972, N 9, p. 1223-1229.
4. Мороз А.А., Белобородова И.А. ЖОрХ, 1981, т. 17, № 12, с. 2612-2616..
5. Курдюмова Т.Н. Химия антрахинона и его производных (Обзор литературы за 1965-1968 гг. и начало 1969 г.) М.: НИИТЭХИМ, 1970. 44 с.
6. Пат. ФРГ 1217009 // РЖХим, 1968, 5Н368.
7. Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. М.: Химия, 1976, с.69.
8. Химическая энциклопедия в пяти томах. М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1988, т. 1, с. 299.
9. Bayer O. Chinone. Teil 3. 9,10-Anthrachinone, 10-Anthrone und 1,9-Cycloanthrone-10. In Methoden der organischen Chemie (Houbn-Weyl), Bd VII/3 с. Stuttgart: Thieme Verlag, 1979, S. 108-111.
10. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: Гос. научно-технич. изд-во хим. литературы, 1955, с. 598.
11. Файн В.Я. Таблицы электронных спектров антрахинона и его производных. - Издательство «Химия», Ленинградское отделение, 1970. 168 с., 36 таб.