

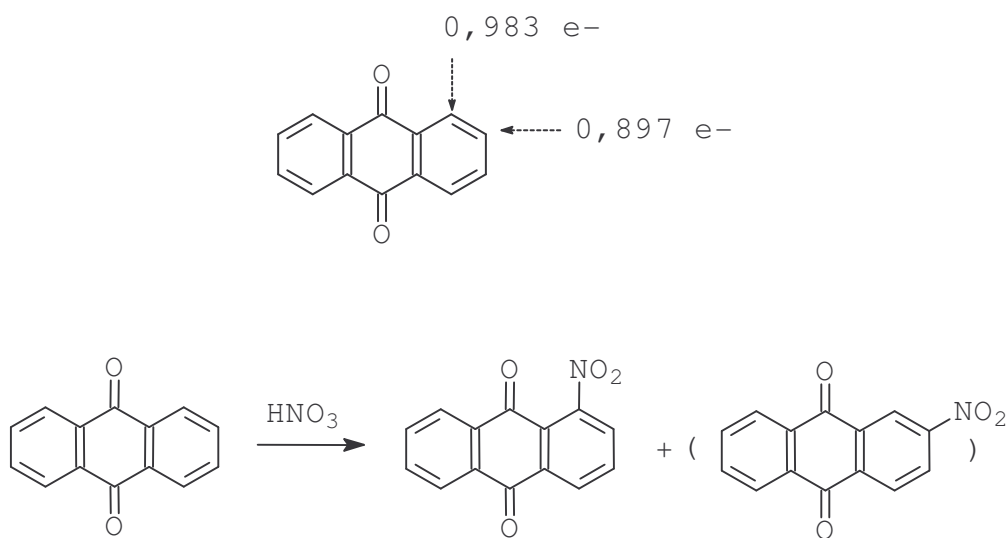
## Barviva založená na anthrachinonu, kypová barviva a polycyklická kypová barviva - typické reakce

Na tato barviva a pigmenty, kterých je nepřehledné množství, uplatníme zobecňující hledisko, to je, že se probereme z pohledu typických reakcí a způsobu jejich provedení, které vedou k jejich výrobě.

### 1 Elektrofilní substituce

#### 1.1 Nitrace

Nitrace 9,10-anthrachinonu má základní pravidlo, které lze dokumentovat i kvantově chemickým výpočtem hustoty elektronů na jednotlivých atomech (obrázek TR.1), které říká, že pozice 1 je slabě upřednostněna pro atak elektrofilu v porovnání s pozicí 2. Z tohoto důvodu při nitraci 9,10-anthrachinonu vzniká větší množství 2-nitroanthrachinonu.



**Obrázek TR.1** Nitrace 9,10-anthrachinonu  
Náboj na jednotlivých atomech je vypočítán PPP metodou

Nitrace probíhá těžko (přítomnost dvou elektron-akceptorních CO skupin v molekule), takže vedle obou hlavních produktů vznikají i dinitroderiváty. Technologický způsob izolace jednotlivých izomerů není dosud vyřešen a proto tato cesta vedoucí přes redukci k 1- a 2-aminoanthrachinonům byla zastavena.

Důležitý polotovar 1-nitro-2-methylantrachinon se nitruje mnohem snadněji a selektivněji, kde nitrace se provádí v mírně koncentrovaném oleu.

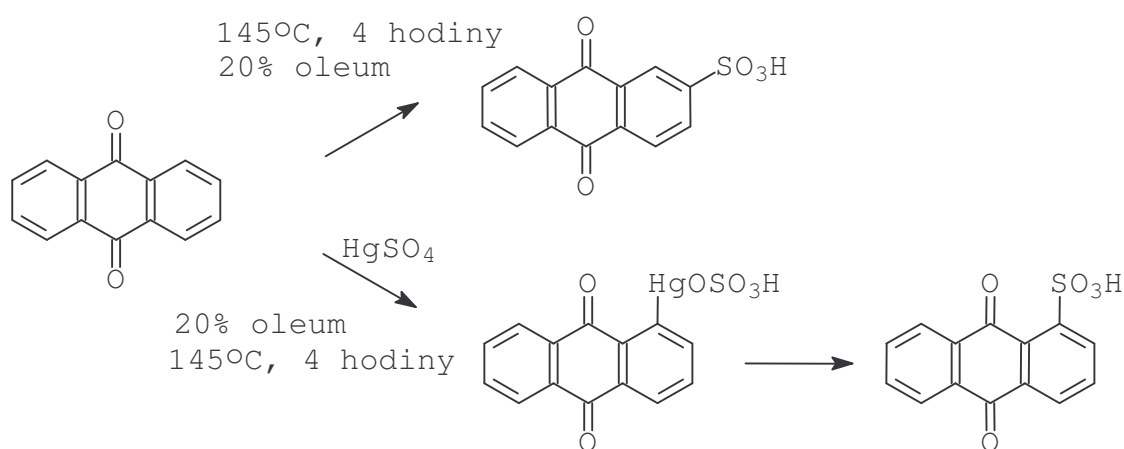
Nitrace 1-hydroxyanthrachinonu do polohy 4 se provádí ve 100% kyselině sírové (nitrační směs) za přítomnosti kyseliny borité, která s kyselinou sírovou tvoří estery. Úloha H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> je popsána v dalším textu (okolo obrázku TR.16).

Izolace produktů se provádí zředěním reakčních směsí vodou a následnou filtrací vysrážených produktů.

## 1.2 Sulfonace

Sulfonace anthrachinonu je velmi zajímavá v tom, že při použití 20%-tního olea dostáváme pouze 2-sulfoanthrachinon. Nikdo doposud neví, proč neprobíhá sulfonace do polohy 1 (nepomůže ani změna reakčních podmínek). Sulfonace se provádí nastavením výchozích podmínek tak, aby došlo k sulfonaci pouze poloviny anthrachinonu. Monoderivát se oddělí od vedlejších 2,6- a 2,7-disulfokyselin **vysolením NaCl a izoluje se jako sodná sůl**.

Jelikož je ale 1-sulfoanthrachinon polotovarem pro přibližně 70-80% všech anthrachinonových a polycyklických barviv, připravuje se sulfonací za přítomnosti  $\text{Hg}^{2+}$  iontů, kde mechanismus není přesně znám (obrázek TR.2). Katalytická účinnost síranu rtuťnatého se vysvětluje vznikem přechodné sloučeniny rtuť, kde rychlost tvorby 1-sulfokyseliny je přímo úměrná koncentraci  $\text{HgSO}_4$  (platí pro nízká katalytická množství).

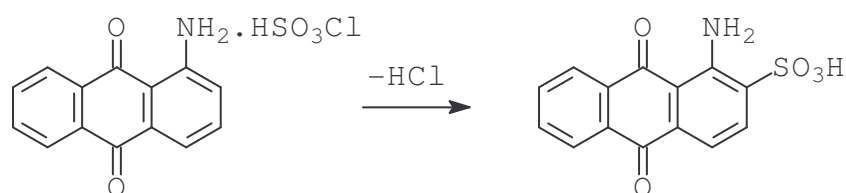


Obrázek TR.2 Sulfonace 9,10-anthrachinonu

Odpadní vody z výroby 1-sulfoanthrachinonu musí být samozřejmě velmi pečlivě čištěny, což je ale ekonomicky nákladný proces. **Izolace** z reakční směsi obsahující menší množství ještě 1,5- a 1,8-disulfokyselin se provádí **převedením na draselnou sůl**.

Další následná sulfonace vede k disulfonovým kyselinám anthrachinonu, přičemž nikdy nevstupují dvě sulfoskupiny do stejného jádra (v tomto případě zákony elektrofilní aromatické substituce platí – sulfoskupina je silný elektron-akceptor).

Technologicky důležitá je také **sulfonace pečením**, která se provádí obdobně jako v benzenové řadě přímým zahříváním sulfátu aminu nebo v některém neutrálním rozpouštědle. Místo kyseliny sírové lze použít i kyselinu chlorsulfonovou (obrázek TR.3).



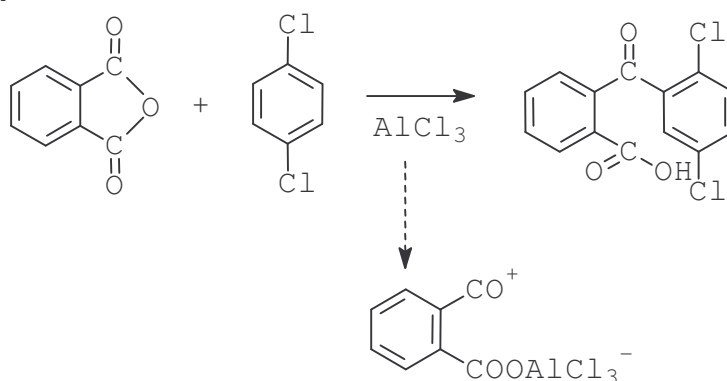
Obrázek TR.3 Sulfonace 1-aminoanthrachinonu pečením

Stran vlastností, sulfoskupina v poloze 1 je všeobecně reaktivnější než v poloze 2 a odštěpuje se zahříváním se zředěnými minerálními kyselinami i působením redukovadel. Je-li však v sousedství 2-sulfoskupiny hydroxyl, stává se 2-sulfoskupina reaktivnější než 1.

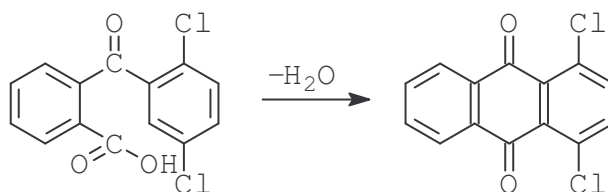
### 1.3 Friedl-Craftsovy reakce

Tyto reakce se technologicky využívají k přípravě substituovaných anthrachinonů, například pro výrobu 1,4-dichloranthrachinonu (obrázek TR.4), kde první krok syntézy je elektrofilní aromatická substituce (provádí se zahříváním např. v nitrobenzenu, kde se získá derivát kyseliny benzoylbenzoové), následovaná cyklizací, obvykle v kyselině sírové.

#### 1. stupeň

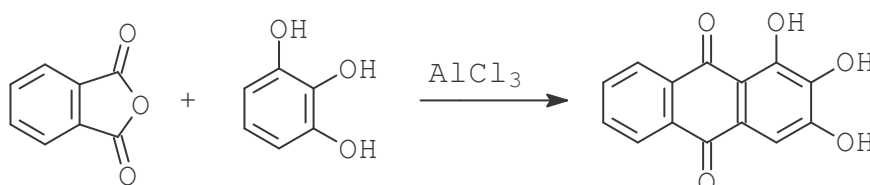


#### 2. stupeň



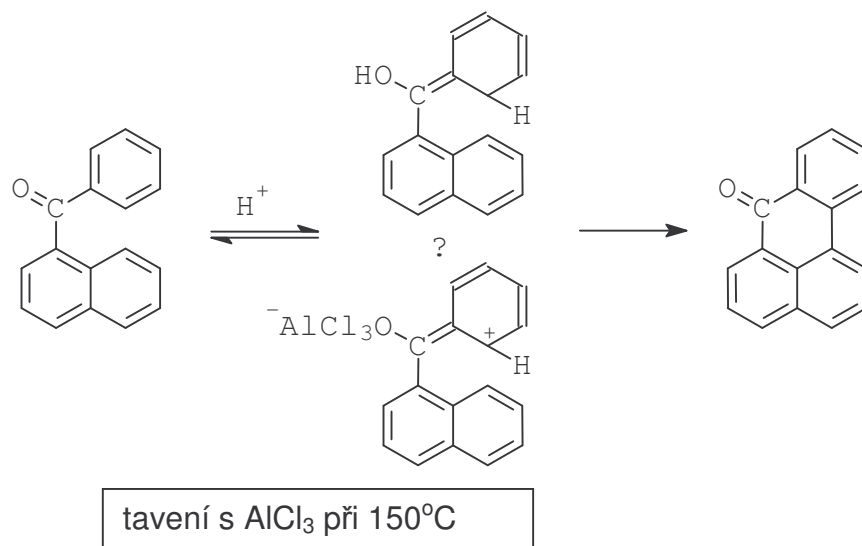
**Obrázek TR.4** Syntéza 1,4-dichlor-9,10-anthrachinonu

Naprostu obdobně se připravují i hydroxyderiváty, například 1,2,3-trihydroxy-9,10-anthrachinon (obrázek TR.5).



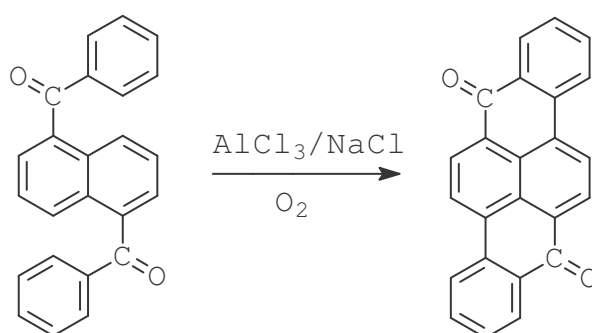
**Obrázek TR.5** Syntéza 1,2,3-trihydroxy-9,10-anthrachinonu

Do této podkapitoly dále spadá tzv. **Schollova reakce**, která se například používá při syntéze benzanthronu, významného polotovaru pro syntézu kypových barviv a pigmentů. V této syntéze se vychází z 1-benzoylnaftalenu v přítomnosti  $\text{AlCl}_3$  a stop vody, která usnadňuje protonaci výchozí sloučeniny (obrázek TR.6). Jedná se o kombinaci cyklizace a dehydrogenace.



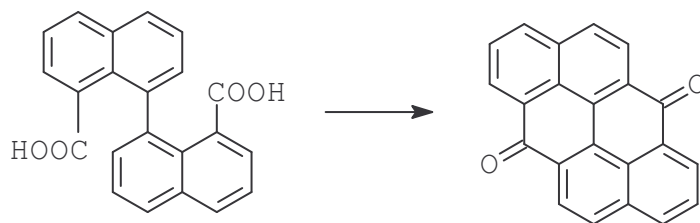
**Obrázek TR.6** Schollova syntéza benzanthronu

Velmi obdobně se připravuje 7,14-dibenzpyrenchinon (a posléze jeho dibromderivát pod označením C.I. Vat Orange 1), kde jednotlivé reakční kroky jsou cyklizace a oxidace (obrázek TR.7).



**Obrázek TR.7** Schollova syntéza 7,14-dibenzpyrenchinonu

Z 1,1'-dinaftyl-8,8'-dikarboxylových kyselin za Friedel-Craftsových podmínek ( $\text{AlCl}_3$  nebo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) se připravují tzv. antanthrony, ze kterých se pak dihalogenací připravují kypové oranže a červeně (obrázek TR.8).



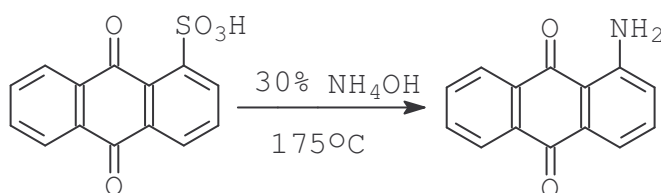
**Obrázek TR.8** Příprava antanthronu

Anthron sám je nedůležitý, ale dichlorderivát je Indanthrenová brilantní oranž GK a dibromderivát je Indanthrenová brilantní oranž RK, které mají vysoké stálosti na světle (st. 7-8). Technologicky lze proces výroby vést tak, že cyklizace a bromace se provádí v jednom technologickém stupni působením volného bromu na reakční směs v monohydrátu a oleu za přítomnosti fosforu (reakční teplota je 65°C).

## 2 Nukleofilní substituce

### 2.1 Normální nukleofilní aromatická substituce

Tato substituce (adičně - eliminační mechanismus) je usnadněna přítomností elektron-akceptorních skupin v molekule zpracovávaného substrátu. Technologicky nejdůležitějším příkladem je výroba 1-aminoanthrachinonu (obrázek TR.9).

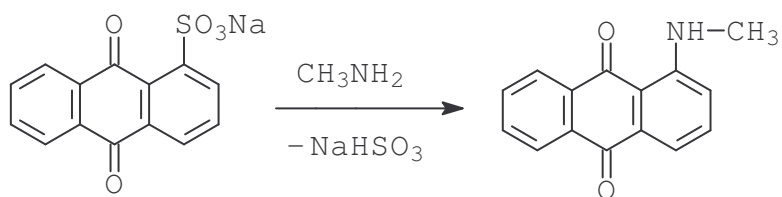


**Obrázek TR.9** Příprava 1-aminoanthrachinonu z 1-sulfoanthrachinonu

Pracuje se ve vodě pod tlakem v autoklávu. Během reakce vzniká siřičitan  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ , který se oxiduje na sulfát, aby se zabránilo redukci aminoanthrachinonu. Oxidace se provádí obvykle nitrobenzenem nebo kyselinou nitrobenzensulfonovou.

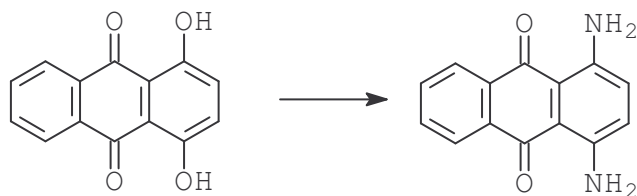
Co se týče sulfoskupiny v pozici 2, je také labilní a lze ji relativně snadno substituovat. Takže ze sodné sole 2-sulfoanthrachinonu lze zcela obdobně připravit 2-aminoanthrachinon.

Analogicky je možné připravit alkyl i arylaminoanthrachinony (obrázek TR.10).



**Obrázek TR.10** Příprava 1-methylaminoanthrachinonu z 1-sulfoanthrachinonu

Aminoanthrachinony se připravují také z hydroxyderivátů působením amoniaku za mírného přetlaku. Tímto způsobem se především připravuje 1,4-diaminoanthrachinon z tzv. chinizarinu (obrázek TR.11).



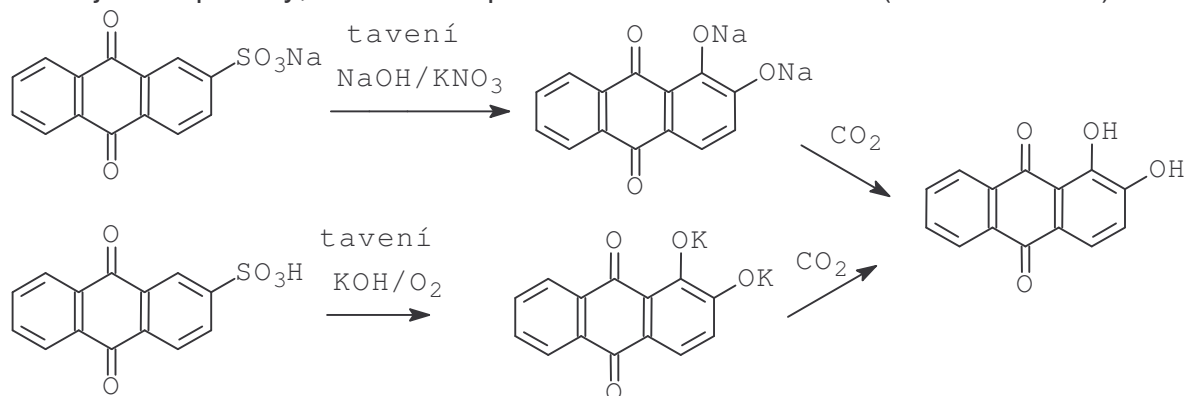
**Obrázek TR.11** Příprava 1,4-diaminoanthrachinonu

## 2.2 Nukleofilní aromatická substituce za přítomnosti oxidačních činidel

Používá se především pro výrobu polysubstituovaných derivátů anthrachinonu. Vzhledem k tomu, že se vychází z monosubstituovaného derivátu, je nutné substituovat také jeden vodík, lépe řečeno  $H^-$ , takže je nutná oxidace.

Z hlediska reakčního prostředí, existují dva procesy, **alkalické a kyselé**.

Například 1,2-dihydroxyanthrachinon se vyrábí alkalickým tavením, kde existují dva způsoby, které se liší použitím oxidačního činidla (obrázek TR.12).



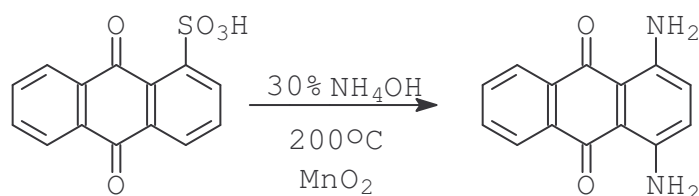
**Obrázek TR.12** Příprava 1,2-dihydroxyanthrachinonu

Povšimněme si, že při použití slabší alkálie musíme použít silnější oxidační činidlo.

Mechanismus této reakce je nejistý, je například nabízen v literatuře\*. Reakce tohoto typu nazýváme jako „pseudo-hydridové substituce“.

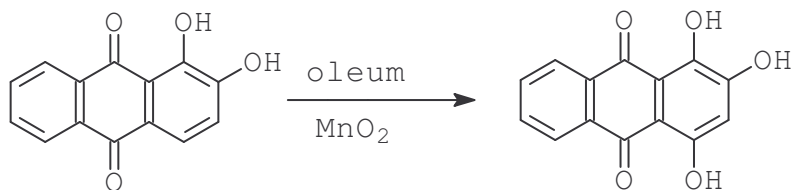
\* Zollinger H: Color Chemistry, Second Edition, VCH Weinheim, 1991.

Podobným způsobem lze vyrábět 1,4-diaminoanthrachinon v autoklávu (obrázek TR.13), kde jako oxidační činidlo se používá burel.



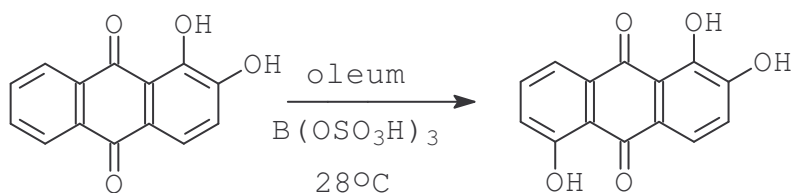
**Obrázek TR.13** Příprava 1,4-diaminoanthrachinonu

Za kyselých podmínek probíhá tzv. **Bohn-Schmidtova reakce**. Opět se jedná o pseudo-hydridovou substituci. Tato reakce probíhá pouze na anthrachinonech, které mají minimálně jednu OH skupinu a to v pozici 1. Příkladem je výroba 1,2,4-trihydroxyanthrachinonu (obrázek TR.14).



**Obrázek TR.14** Příprava 1,2,4-trihydroxyanthrachinonu

Pokud chceme, aby další hydroxylová skupina byla na druhém benzenovém jádře, použijeme kyselinu boritou, která tvoří s kyselinou sírovou směsný anhydrid (obrázek TR.15).

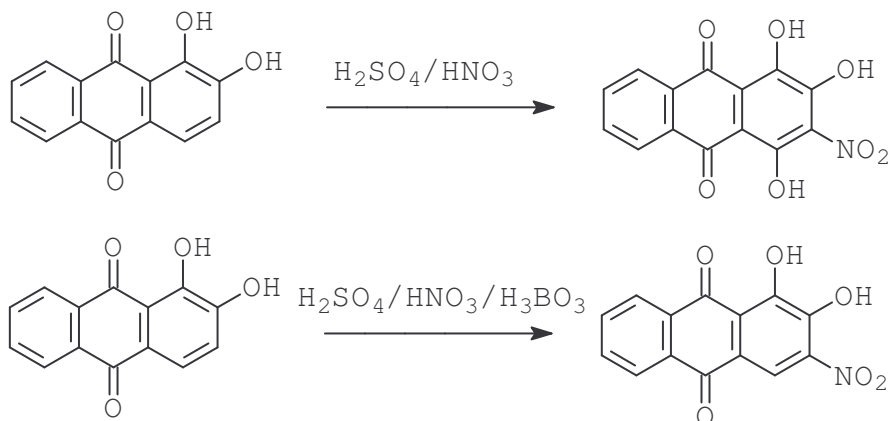


**Obrázek TR.15** Příprava 1,2,5-trihydroxyanthrachinonu

Mechanismus této reakce je opět diskutován ve výše uvedené knize.

Polyhydroxyanthrachinony jsou mořidlová barviva, která např. s  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , atd. tvoří laky na celulosovém vlákne.

*Kyselina boritá zjevně chrání jádro, na kterém jsou přítomny již OH skupiny, před další oxidací. Toho se např. využívá i při nitracích alizarinu (obrázek TR.16).*



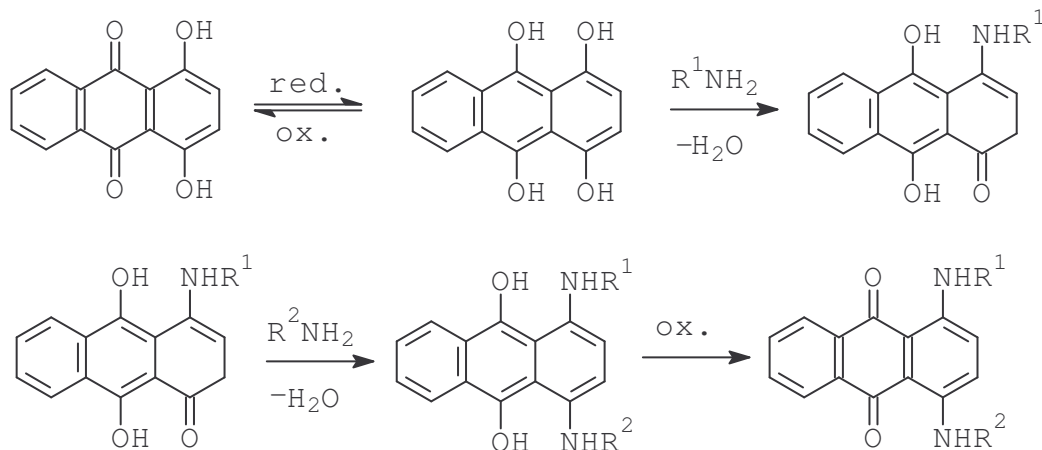
**Obrázek TR.16** Nitrace alizarinu

*Samozřejmě z hlediska mechanismu patří tato nitrace do kapitoly 1.1. (elektrofilní substituce).*



## 2.3 Nukleofilní aromatická substituce na leuko formách anthrachinonů

Nukleofilní aromatické substituce v anthrachinonové řadě se také provádí v jejich redukované (leuko) formě. Jedná se o proces, kde prvním krokem je redukce anthrachinonového derivátu následovaná normální nukleofilní substitucí na aromatickém jádře. Posledním krokem je pak zpětná oxidace na příslušný anthrachinon. Tímto způsobem se například vyrábí alkyl a aryl deriváty 1,4-diaminoanthrachinonu (obrázek TR.17).



**Obrázek TR.17** Příprava 1,4-dialkylaminoanthrachinonu (resp. 1,4-diarylaminoanthrachinonu)

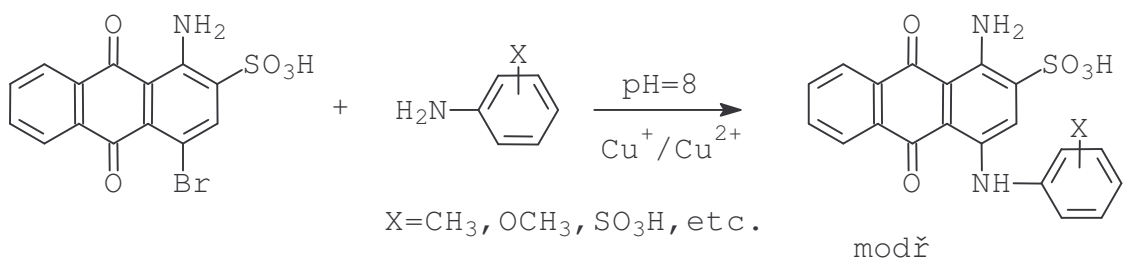
Reakce probíhá ve dvou stupních, takže lze připravit deriváty různě alkylované (arylované). Je velmi zajímavé, že pro aromatické aminy (chceme připravit arylované aminoanthrachinony) **ArNH<sub>2</sub> probíhá reakce pouze v přítomnosti kyseliny borité!**

Výše uvedené sloučeniny se používají jako velmi stabilní disperzní barviva (modře a zeleně).

*Pokud budeme opačně provádět výměnu aminoskupiny za hydroxylovou skupinu, potom v kyselém prostředí se pracuje také přes leuko formy. Naopak v alkalickém prostředí nastává hladké odštěpování aminoskupiny a její nahrazení hydroxylem přímo u příslušného aminoanthrachinonu (tato reakce ovšem z hlediska mechanismu patří do kapitoly 2.1.).*

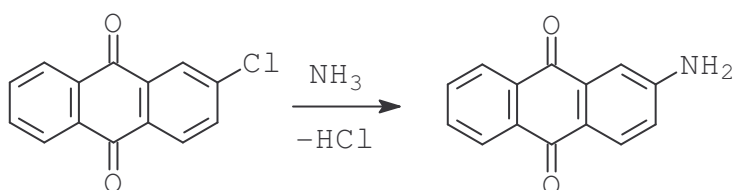
## 2.4 Nukleofilní aromatická substituce za přítomnosti katalyzátoru

Do této podkapitoly patří tzv. **Ullmannovy reakce**. Jedná se o nukleofilní substituce halogenů, které jsou katalyzovány mědí. Reaktivita halogenů stoupá v pořadí ArCl < ArBr < ArI. Nejdůležitějším příkladem je výroba kyselých modří (případně reaktivních barviv) z tzv. kyseliny bromaminové (obrázek TR.18).



**Obrázek TR.18** Příprava vodorozpustných anthrachinonových modřů

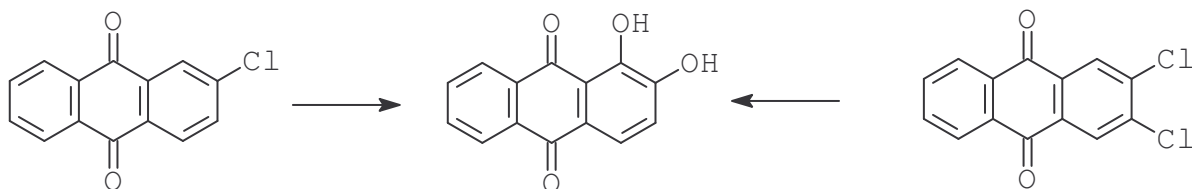
Mědí nebo měďnatými solemi se také katalyzuje příprava 2-aminoanthrachinonu z 2-chlor derivátu (obrázek TR.19). Je zajímavé, že tato reakce probíhá za přítomnosti oxidačních činidel, kde jeho role není úplně zřejmá.



**Obrázek TR.19** Příprava 2-aminoanthrachinonu

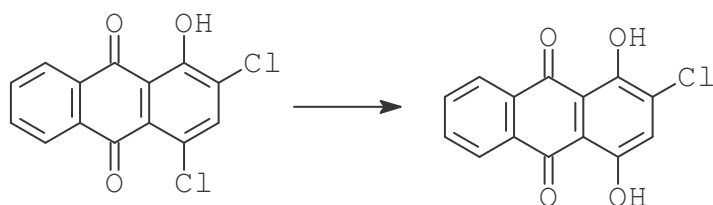
Výměna halogenu za hydroxylovou skupinu v anthrachinonové řadě probíhá jak kyselě, tak i alkalicky.

Alkalický způsob je použitelný pro 1 i 2 halogenderiváty. Někdy se přidává měď jako katalyzátor. Výměna však není obvykle korektní, dochází k záměně substituentů nebo současně probíhá i oxidace (obrázek TR.20).



**Obrázek TR.20** Vznik alizarinu z chlorderivátů

Naproti tomu práce v kyselém prostředí je specifická pro výměnu pouze v poloze 1 (obrázek TR.21). 1-Chlorderivát se zahřívá s kyselinou sírovou a boritou. Zde se žádný katalyzátor nepřidává, takže tato reakce by spíše patřila do kapitoly 2.1.



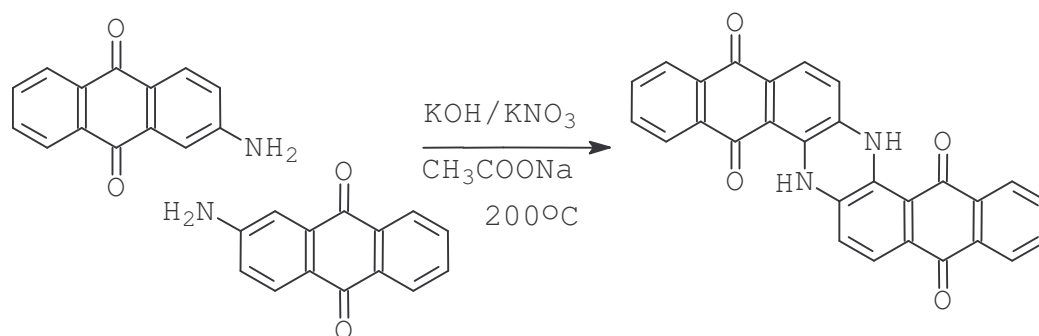
**Obrázek TR.21** Vznik 2-chlorchinizarinu

### 3 Cyklizační reakce

Výše anelovaná kypová barviva (minimálně 4 kondenzovaná aromatická, nebo heterocyklická jádra) se připravují cyklizačními reakcemi. Prakticky všechny cyklizační reakce jsou charakterizovány tvorbou vazby mezi dvěma methinovými skupinami ( $-\text{CH}=\text{}$ ) dvou sousedících aromatických kruhů, nebo se jedná o reakci mezi methinovou skupinou a primární aminoskupinou. Formálně se jedná o eliminaci dvou H atomů (deprotonace a přesun hydridu). Oxidačním činidlem je v mnoha případech výchozí anthrachinonová sloučenina nebo vznikající produkt. Platí ovšem, že vznikající hydrochinon (leuko forma) je pak zpětně oxidována vzduchem, nebo nějakým oxidačním činidlem.

Z hlediska reakčního prostředí a způsobu provedení lze cyklizace provádět v tavenině, nebo organickém rozpouštědle, často také v kyselině sírové. Jisté typy cyklizací lze provádět i ve vodném prostředí.

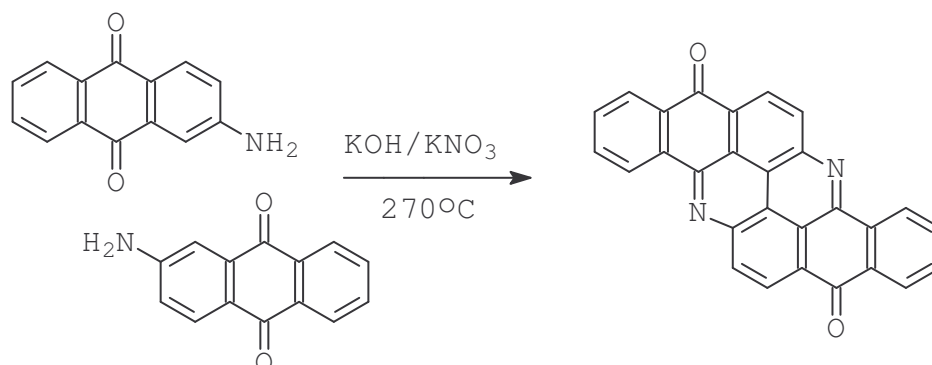
**Tavení za přítomnosti oxidačního činidla** je asi o nejdůležitější proces v této kapitole. Například **indanthron** (C.I. Vat Blue 4) se vyrábí z 2-aminoanthrachinonu (obrázek TR.22).



**Obrázek TR.22** Výroba indanthronu

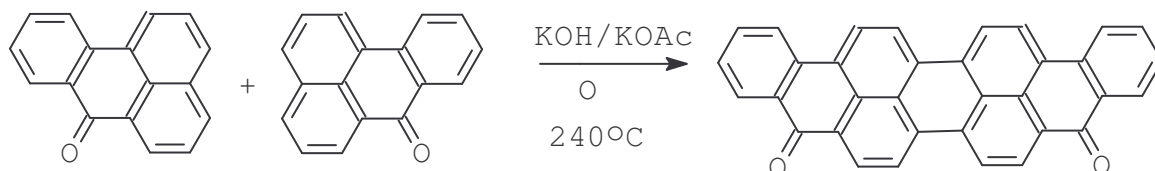
Přímá chlorace chlorem v kyselině sírové pak vede ke vzniku 3,3'-dichlorindanthronu, což je velmi stálá kypová modř.

Provedeme-li tavení za vyšší teploty, získáme **flavanthron** (C.I. Vat Yellow 1) (obrázek TR.23).



**Obrázek TR.23** Výroba flavanthronu

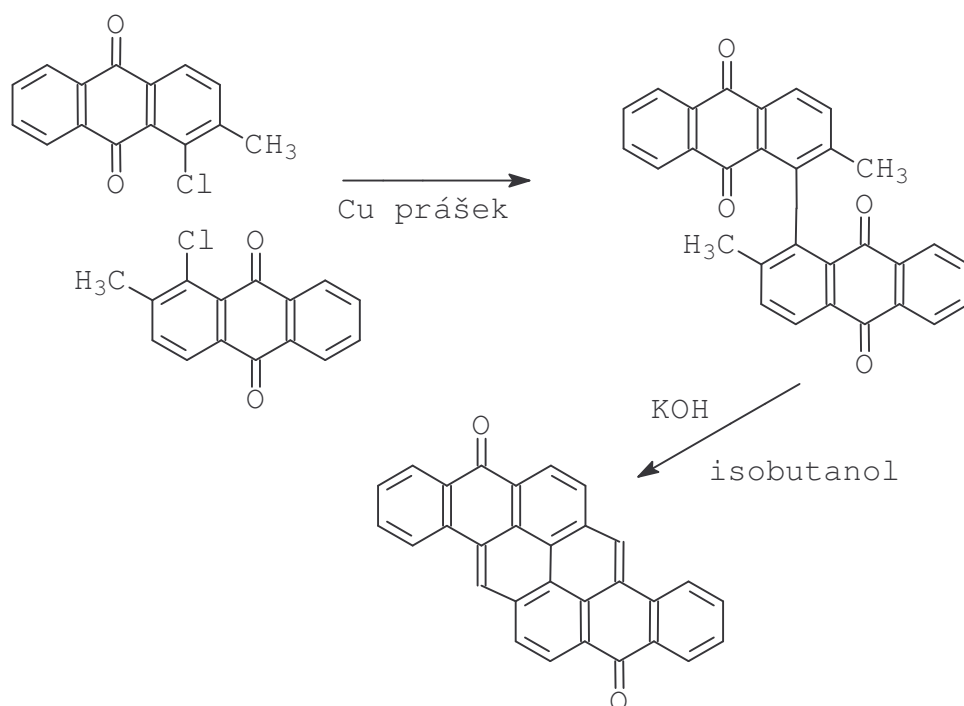
Velmi podobně se z benzanthronu vyrábí violanthron (C.I. Vat Blue 20) (obrázek TR.24), pouze oxidačním činidlem je zde vzdušný kyslík.



**Obrázek TR.24** Výroba violanthronu

**Cyklizace v organických rozpouštědlech** je další možností. Používají se vysokovroucí rozpouštědla, například dichlor a trichlorbenzen, butanoly a podobně.

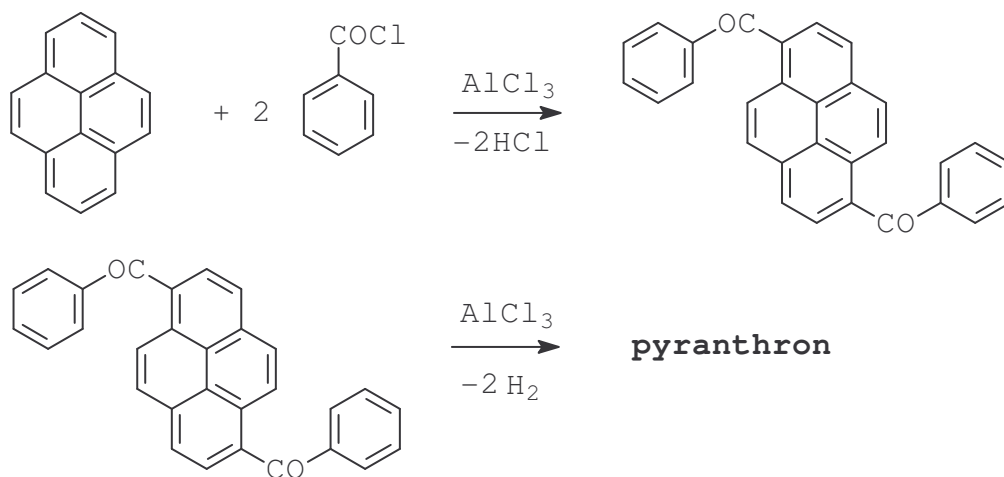
Například **pyranthron** (C.I. Vat Orange 9) se vyrábí z 1-chloro-2-methylantrachinonu (obrázek TR.25) vařením nejprve v o-dichlorbenzenu za přítomnosti pyridinu a katalýzy Cu. Vzniklý intermediát se pak cyklizuje v 2-butanolu odštěpením vody. Odštěpení vody lze provést i jinými činidly, např. octanem sodným (v tavenině) při 240°C.



**Obrázek TR.25** Výroba pyranthronu

Použití butanolů pro reakce, kde odpadá voda je výhodné v tom smyslu, že butanol vytváří s vodou azeotrop, takže v průběhu reakce můžeme odvádět destilací reakční vodu.

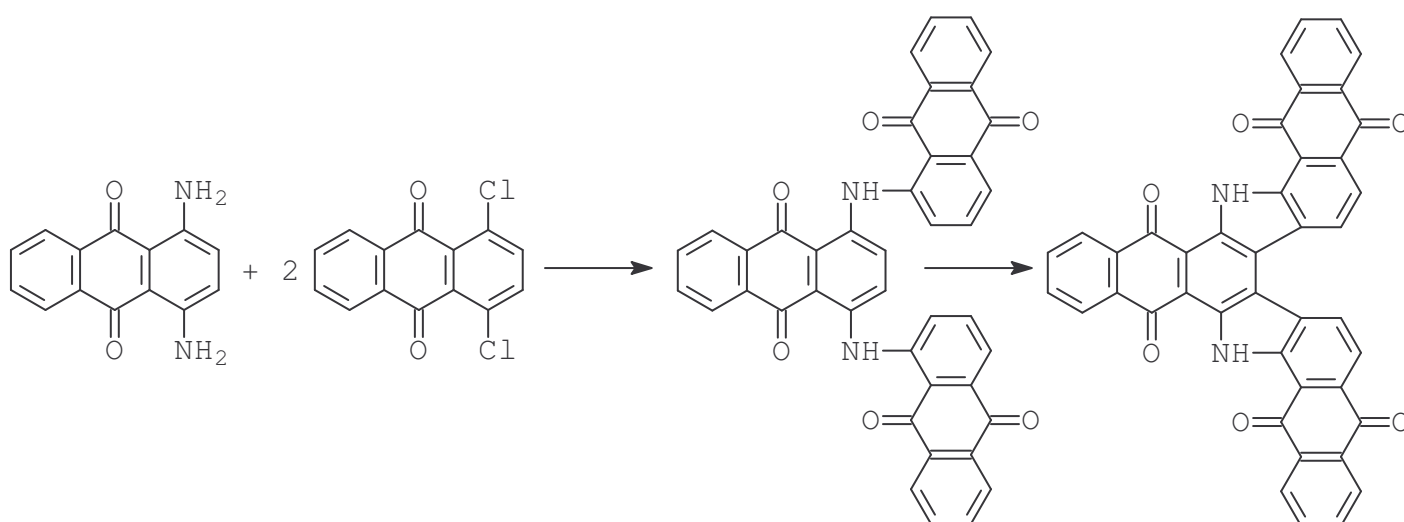
*Cyklizaci jako Fridel-Craftsovu reakci můžeme ukázat na příkladu výroby pyranthronu přímo z pyrenu (obrázek TR.26).*



**Obrázek TR.26** Výroba pyranthronu z pyrenu

*Z hlediska vlastního mechanismu patří tato syntéza také do kapitoly 1.3 (elektrofilní aromatické substituce).*

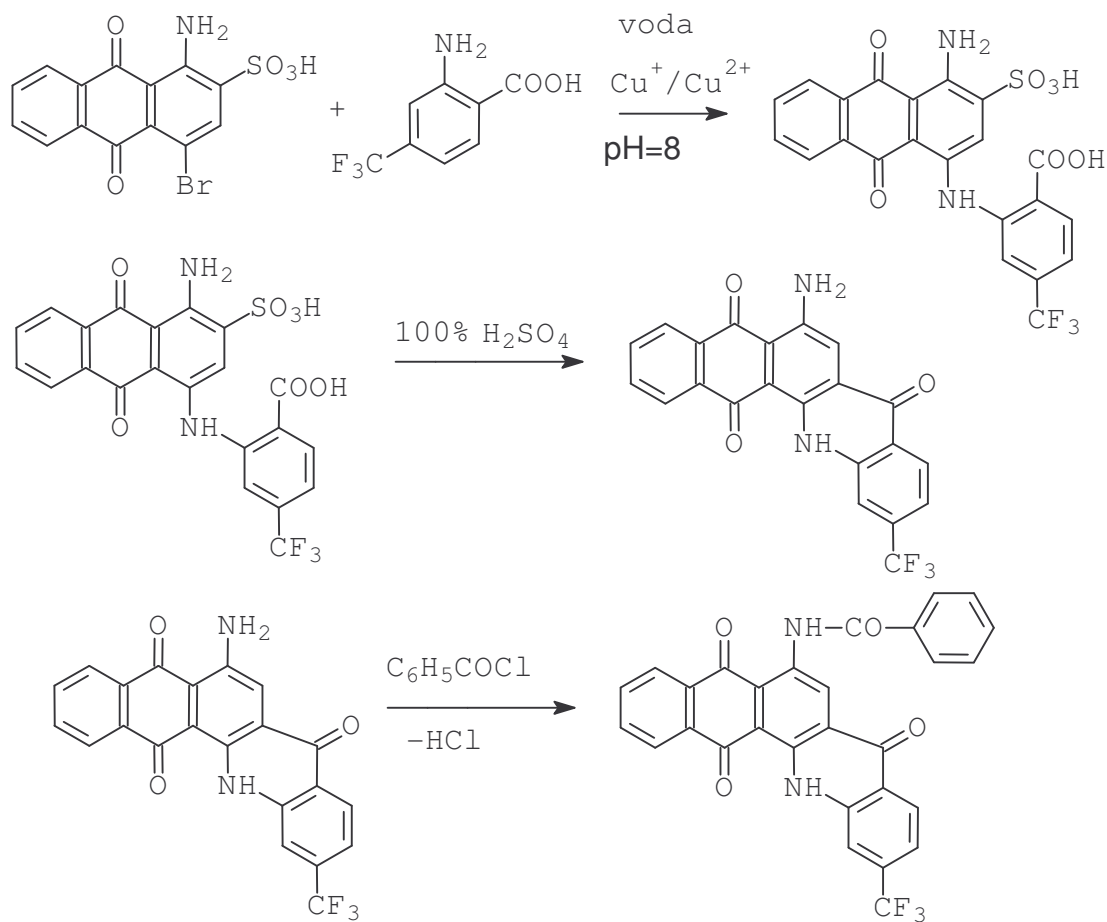
Velmi důležité jsou výroby **karbazolových barviv**, kde cyklizační reakce se také provádí v organických rozpouštědlech. Nejvýznačnějším barvivem této skupiny je **Ostanthrenová hněď BR**, která vzniká kondenzací 1,4-diaminoanthrachinonu s 1-chloranthrachinonem v nitrobenzenu za přítomnosti mědi (katalyzátor) a octanu sodného (neutralizuje vzniklý HCl, poznámka: pokud bychom neprovedli neutralizaci, reakce by se zastavila v důsledku vzniku nereaktivní amoniové sloučeniny reakcí  $\text{Ar-NH}_2 + \text{HCl} = \text{ArNH}_3^+\text{Cl}^-$ ). Z hlediska mechanismu se jedná o Ullmannovu reakci. Vzniklý trianthrachinondiimid se cyklizuje např. chloridem titaničitým v o-dichlorbenzenu nebo v sulfolanu (cyklopentanmethylensulfon - výborné rozpouštědlo). Surové barvivo se čistí oxidací chlornanem sodným (obrázek TR.27).



**Obrázek TR.27** Výroba Ostanthrenové hnědi BR

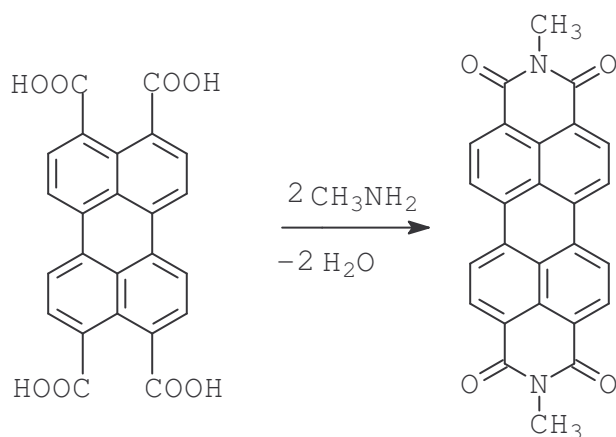
Řada **cyklizačních reakcí se provádí v kyselině sírové**, která má vynikající dehydratační vlastnosti (je samozřejmě také zdrojem protonů). Pěkným příkladem použití kyseliny sírové při cyklizační reakci je výroba antathronu (obrázek TR.8).

Paralelní reakcí k cyklizaci může být také **desulfonace**. Takto vznikají například **anthrachinonakridony** a to z 1-arylaminoanthrachinonů za kyselých podmínek ( $\text{AlCl}_3$  nebo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), kupříkladu Vat Blue 21 (obrázek TR.28), kde se vychází z bromaminové kyseliny. Vlastní cyklizace a desulfonace se provádí **ve 100%-tní kyselině sírové**.



**Obrázek TR.28** Výroba Vat Blue 21

Jako cyklizační reakce mohou sloužit také **kondenzace mezi aminy a karboxylovými skupinami**, které lze provádět **ve vodě**. Například imidy peri,peri-tetracarboxylových kyselin se připravují kondenzací (C.I. Vat Red 23) (obrázek TR.29).

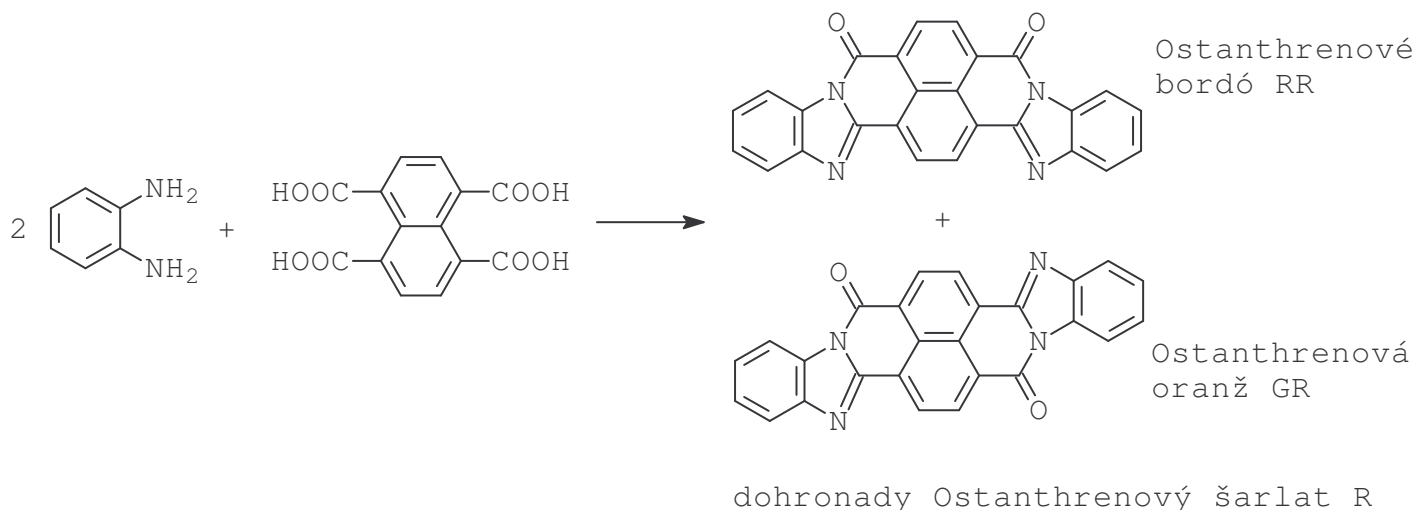


**Obrázek TR.28** Výroba Vat Red 23

Methylamin se do reakce nasazuje jako vodný roztok a vodu použít jako reakční prostředí. Zahřívá se pod zpětným chladičem, protože  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  těká s vodní parou.

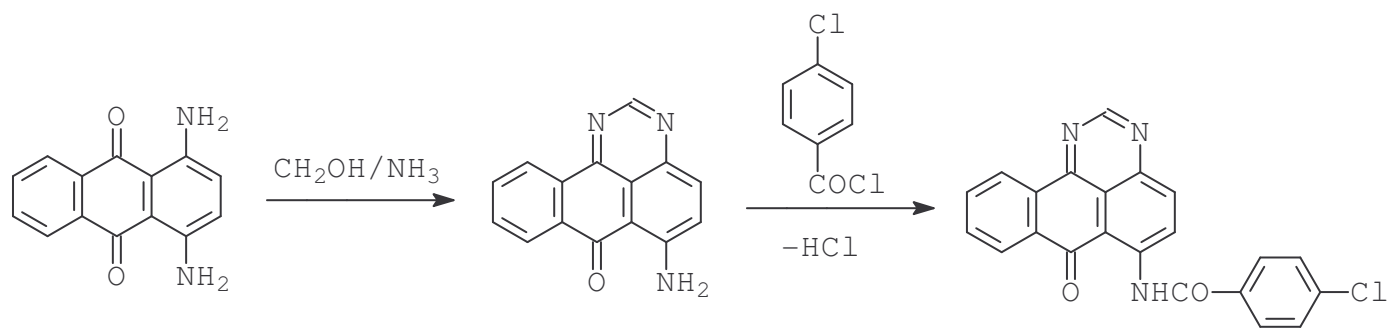
V laboratoři, nebo v provozech vybavených rozpouštědlovým hospodářstvím je ale lepší provádět reakci např. v butanolu, který jak už bylo řečeno, azeotropickou destilací odvede z reakční směsi jak vodu pocházející z roztoku methylaminu, tak i reakční vodu. Zamezí se tím vzniku vedlejších produktů pocházejících například z hydrolýzy imidu.

Kondenzací o-fenylendiaminu s anhydridem naftalentetrakarboxylové kyseliny vznikají **aroylenbenzimidazoly**. Vznikají dva izomery (trans a cis), které je možné rozdělit (obrázek TR.29).



**Obrázek TR.29** Výroba kypového šarlatu

Dalším příkladem kondenzace je příprava 4- a 5-aminoanhrapyrimidinů, které jsou polotovary pro výrobu kypových žlutí. Například 1,4-diaminoanthrachinon se kondenzuje ve vodě s formaldehydem a amoniakem při  $90^\circ\text{C}$  (obrázek TR.30). Následnou benzoylací 4-chlorbenzoylchloridem vzniká kypová žluť Indanthren Gelb 7GK.



**Obrázek TR.30** Výroba Indanthren Gelb 7GK