

К. ВЕНКАТАРАМАН

# ХИМИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Том II

Перевод с английского А. Н. ЕВДОКИМОВА-СКОПИНСКОГО,  
М. О. ИОДКО, Т. В. КРАСНОВОЙ, Э. М. ЛЕВИНОЙ,  
З. З. МОИСЕЕВОЙ, И. В. ФОДИМАНА, А. А. ЧЕРКАСКОГО

Под редакцией доктора хим. наук Н. С. ВУЛЬФСОНА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

ЛЕНИНГРАД · 1957

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Книга является фундаментальной монографией, охватывающей современную химию и технологию синтетических красителей, промежуточных продуктов, исходного сырья. В ней рассмотрены теория цветности, процессы крашения, вопросы зависимости прочности окрасок от строения красителей и отражено современное состояние производства красящих веществ за рубежом.

Книга предназначена в качестве практического и справочного руководства для инженерно-технических и научных работников анилинокрасочной и текстильной промышленности, а также в качестве учебного пособия для аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

Книга выпускается в двух томах.

# THE CHEMISTRY OF SYNTHETIC DYES

By

K. VENKATARAMAN

*Director, Department of Chemical Technology  
University of Bombay*

VOLUME II

1952

ACADEMIC PRESS INC., PUBLISHERS, NEW YORK

Список сокращений . . . . .	X
Замечания к тексту . . . . .	XII

## XXIII. Дифенилметановые и трифенилметановые красители . . . . . 805

Дифенилметановые красители 805—807	
Трифенилметановые красители 807—808	
Строение трифенилметановых красителей 808—810	
Классификация и свойства 811—813	
Красители группы Малахитового зеленого 813—819	
Красители группы Фуксина 819—826	
<i>N</i> -Алкил-розанилины	
Кислотные красители группы Фуксина 826—836	
Производные индола	
Красители группы розоловой кислоты 836—840	
Фталены 840—843	
Лаки основных и кислотных трифенилметановых, ксантеновых и подобных им красителей 843—846	
Старые марки. Марки экстра. Марки высшего сорта (супра).	
Марки М	
Средства против моли 846	

## XXIV. Ксантеновые и акридиновые красители . . . . . 847

Ксантеновые красители 851—864	
Классификация и основные свойства. Пирролы.	
Производные трифенилметана. Фталены.	
Родамины.	
Акридиновые красители 864—870	
Производные дифенилметана. Производные трифенилметана	

## XXV. Азины, оксазины, тиазины . . . . . 871

Хинолины 872—874	
Азины 874—876	
Сафранины 876—885	
Свойства и реакция азнов. Кислотные красители	
Индулины и нигрозины 885—888	
Анилиновый черный 888—891	
Азины, встречающиеся в природе 892—893	
Оксазины 894—901	
Прямые красители диоксазинового ряда для хлопка 901—906	
Тиазины 906—910	

<b>XXVI. Бензофеноновые, бензохиноновые и нафтохиноновые красители . . . . .</b>	<b>911</b>
Нафтазарин и его производные 912—914	
Производные, встречающиеся в природе 914—918	
<b>XXVII. Антрахиноновые красители для ацетилцеллюлозы . . . . .</b>	<b>919</b>
Аминоантрахиноновые производные 920—925	
Аминоантрахиноны с гидрофильными группами в молекуле 925—929	
Водорастворимые красители 929—934	
Красители типа Солацетовых	
Обесцвечивание продуктами горения газа 934—935	
<b>XXVIII. Антрахиноновые протравные красители . . . . .</b>	<b>936</b>
Ализарин 936—944	
Производные ализарина. Другие диоксидантрахиноны	
Триоксидантрахиноны 944—945	
Полиоксидантрахиноны 946—948	
Свойства и реакции оксидантрахинонов 948—950	
Природные антрахиноновые красящие вещества 950—954	
<b>XXIX. Кислотные антрахиноновые красители . . . . .</b>	<b>955</b>
Сульфокислоты оксидантрахинона 956—957	
Сульфокислоты амино- и алкиламиноантрахинонов 957—971	
Аминооксидантрахиноны 971—975	
Гетероциклические производные 975—980	
Антрахиноновые производные. Производные антраона	
Алкилсерные эфиры и сульфокислоты 980—982	
Красителей с высокой прочностью к валке и поту 982—986	
<b>XXX. Антрахиноновые кубовые красители . . . . .</b>	<b>987</b>
Общая часть 987—990	
Торговые названия	
Классификация 990—991	
Антрахиноновые производные. Производные антраона	
Специализированные формы антрахиноновых кубовых красителей 991—994	
Общие свойства и реакции 994—998	
Применение антрахиноновых кубовых красителей 999—1008	
Суспензионное крашение. Процесс крашения по лейкокислотному методу. Вискоза и ацетилцеллюлоза. Ситцепечатание. Обесцвечивание кубовых красителей. Шерсть, шелк и нейлон. Применение для нетекстильных материалов	
<b>XXXI. Антрахиноновые кубовые красители, производные антрахинона . . . . .</b>	<b>1009</b>
Ациламиноантрахиноны 1009—1021	
Получение. Строение и цвет	
Производные циануровой кислоты 1021—1023	
Антрахины 1023—1027	
Синтез. Строение и цвет	
Разные простые производные антрахинона 1027—1030	

Производные карбазола 1030—1043	
Синтез. Строение и цвет	
Производные имидазола 1043	
Производные оксазола 1044—1047	
Производные тиазола 1047—1050	
Акридоны 1050—1067	
Синтез. Оттенки акридиновых красителей	
Тиоксантоны 1067	
Антрахиноназины (индантроны) 1068—1081	
Промышленные способы получения. Производные индантрона. Галогидрированные индантроны, <i>N</i> -Алкилиндантроны	
Фталонилхиноксалины 1081—1082	
Разные гетероциклические соединения 1082—1084	
<b>XXXII. Антрахиноновые кубовые красители — производные антраона 1085</b>	
Пирен. Перилен. Хризеп. Флуорантен	
Пирантоны 1090—1093	
Дибензопиренхиноны 1093—1096	
Антантроны 1096—1098	
Производные бензантрона 1098—1125	
Дибензантроны. Нитро- и аминовиолантроны. Диокси- и диметокси-виолантроны. Изодибензантрон. Различные производные бензантрона	
Различные гомоциклические хиноны 1125—1130	
1,9-Гетероциклические производные антраона. Флавантрон 1130—1136	
Пиразолантроны 1136—1139	
Пирамидантроны 1139—1143	
Антрапиридоны и антрапиримидоны 1143—1144	
Различные гетероциклические соединения 1145—1147	
<b>XXXIII. Индигоидные и тиоиндигоидные красители . . . . .</b>	<b>1148</b>
Классификация и номенклатура индигоидных и тиоиндигоидных красителей	
Торговые названия 1152	
2,2'-бис-Индол-индиго 1152—1163	
Промышленные синтезы индиго. Анализ индиго	
Производные индиго 1164—1169	
Белое индиго. Дисульфокислота индиго. Галонидсодержащие производные индиго. Разные производные индиго	
Изатин и тиоизатин 1170—1174	
Синтез изатина. Тиоизатин	
Тиоиндоксил и его производные 1174—1177	
Производные 2-индол-2'-тиофтаениндиго 1177—1180	
Производные 2,2'-бис-тиофтаениндиго 1180—1189	
Производные тиоиндиго	
Производные 2,3'-бис-индолиндиго 1189	
Производные 3-индол-2'-тиофтаениндиго 1189—1191	
Разные красители из индоксила, тиоиндоксила и изатина 1191—1194	
Разложение индигоидных красителей 1194—1195	
Применение индигоидных красителей 1195—1196	
<b>XXXIV. Растворимые кубовые красители . . . . .</b>	<b>1197</b>
Получение Индигозолей и Соледонов 1197—1208	
Применение сернокислых эфиров лейкосоединений кубовых красителей 1208—1211	

<b>XXXV. Сернистые красители . . . . .</b>	<b>1212</b>
Производство сернистых красителей 1214—1221	
Промежуточные продукты. Режим осернения. Сернистые красители, полученные не сернистой плавкой	
Цвета сернистых красителей 1221—1238	
Желтые, оранжевые, коричневые и оливковые красители. Красные и фиолетовые красители. Синие и зеленые красители. Черные красители	
Свойства сернистых красителей 1238—1241	
Определение сернистых красителей	
Применение сернистых красителей 1241—1243	
Прочность	
Строение сернистых красителей 1243—1258	
Механизм образования сернистых красителей. Серусодержащие боковые цепи. Углерод—углеродная связь. Кольцевые системы в сернистых красителях. Структуры, приписываемые индивидуальным сернистым красителям. Ступенчатый синтез сернистых красителей	
<b>XXXVI. Серусодержащие кубовые красители . . . . .</b>	<b>1259</b>
Осерненные гидрофенэлы 1260—1268	
Гидроновый синий. Строение Гидронового синего. Крашение и прочность Гидронового синего	
Осерненные производные антрацена или антрахинона 1268—1277	
Цибаноновый желтый R и оранжевый R	
Производные диариламинобензохинона 1277	
<b>XXXVII. Фталоцианины . . . . .</b>	<b>1278</b>
Свойства и химическое строение фталоцианина 1279—1284	
Фталонитрилы 1285—1286	
Фталоцианины, не содержащие металла 1286—1287	
Получение фталоцианинов металлов 1287—1289	
Фталоцианин меди и его производные 1289—1296	
Усовершенствованные методы получения фталоцианина меди. Хлорирование фталоцианина меди. Фталоцианины как пигменты	
Различные производные фталоцианинов 1296—1304	
Сульфокислоты. Сульфонамиды. Карбоновые кислоты. Нитро- и амниофталоцианины. Четвертичные аммониевые и третичные сульфонины, образующиеся на волокне	
<b>XXXVIII. Цианиновые красители . . . . .</b>	<b>1305</b>
Классификация 1308—1309	
Апоцианины 1309—1310	
Цианины 1310—1313	
Карбоцианины 1313—1316	
Поликарбоцианины 1316—1318	
Производные других оснований (не хинолина) 1318—1320	
Номенклатура	
Производные бензгвазола 1320—1332	

Производные бензоксазола 1333	
Производные бензселеназола 1334	
Индокарбоцианины 1334—1337	
Цианины разных типов 1337—1339	
Гемидицианины 1339—1343	
Мероцианины 1344—1352	
Азацианины 1352—1355	
Бактериостатическое и хемотерапевтическое действие цианиновых красителей 1355—1356	
<b>XXXIX. Разные красители . . . . .</b>	<b>1357</b>
Производные 1,4-нафтохинона 1357—1358	
Производные нафтойной кислоты 1359—1365	
Окисляемые красители 1365—1367	
Производные пиридина и хинолина 1367—1371	
Красители из 2,4-диарилпирролов 1371—1373	
Цветообразующие компоненты в фотографии 1374—1380	
Производные стирола 1380	
Флуоресцирующие и люминесцентные красители 1380—1382	
Красители для пряжи 1382	
Красители для лаков 1382—1383	
Пигментированная ашретура для кожи 1383	
<b>XI. Действие света на красители и окрашенные волокна . . . . .</b>	<b>1384</b>
Факторы, влияющие на прочность окрашенных волокон	
Механизм выцветания 1386—1389	
Флуоресценция 1389—1392	
Фототропия 1392—1394	
Строение красителей и светостойкость 1394—1403	
Нитрокрасители. Азокрасители. Основные красители. Индигоиды. Производные антрахинона. Сернистые красители. Светостойкость пигментов	
Разрушение целлюлозы, окрашенной некоторыми желтыми и оранжевыми кубовыми красителями 1403—1419	
Примеры активных кубовых красителей. Факторы, способствующие ослабляющему действию под влиянием света. Механизм влияния красителей на ослабление волокна под действием света. Действие гипохлорита на целлюлозу в присутствии восстановляющих кубовых красителей	
Химическое строение активных кубовых красителей 1419—1428	
<b>XLI. Зависимость между химическим строением красителей и субстантивностью . . . . .</b>	<b>1429</b>
Строение целлюлозы 1432—1436	
Структура целлюлозного волокна 1436—1440	
Целлюлоза и прямые красители 1440—1450	
Поверхностная активность и субстантивность	
Строение красителей, субстантивных по отношению к целлюлозе 1450—1475	
Конъюгированные ненасыщенные связи. Азокрасители. Производные J-кислоты. Амидные группы. Сульфогруппы. Атомы серы. Конденсированные многоядерные системы	
Сродство красителей к шерсти 1476—1483	



XLII. Идентификация, анализ и испытания красителей . . . . .	1484
Хроматография 1488—1515	
Адсорбционная хроматография. Элюентный анализ, фронтальный анализ и вытеснительное проявление. Адсорбенты. Проявление бесцветных веществ. Химическое строение и хроматографические свойства. Хроматография красителей. Хроматография на бумаге. Распределительная хроматография. Ионообменная хроматография	
Схема Грина и Клейтона для идентификации 1515—1530	
Анализ органических пигментов	
Количественное определение красителей 1530—1537	
Химический анализ. Колориметрия. Опытное крашение. Определение ровноты крашения. Испытание пигментов	
Именной указатель . . . . .	1538
Предметный указатель . . . . .	1570
Указатель красителей . . . . .	1633

## СОДЕРЖАНИЕ ПЕРВОГО ТОМА

Главы	I. Введение . . . . .	17
	II. Сырье . . . . .	41
	III. Промежуточные продукты . . . . .	68
	IV. Диазотирование и соли диазония . . . . .	250
	V. Классификация красителей . . . . .	283
	VI. Применение красителей . . . . .	292
	VII. Цвет и его измерение . . . . .	356
	VIII. Цвет и химическое строение . . . . .	374
	IX. Нитрозокрасители . . . . .	449
	X. Нитрокрасители . . . . .	453
	XI. Азокрасители. Общая характеристика . . . . .	458
	XII. Моноазо- и дисазокрасители . . . . .	535
	XIII. Протравные азокрасители . . . . .	587
	XIV. Строение металлических комплексов красителей . . . . .	620
	XV. Трисазо- и полназокрасители . . . . .	640
	XVI. Производные мочевины и циануровой кислоты . . . . .	653
	XVII. Прямые красители для хлопка, упрочняемые на волокне . . . . .	665
	XVIII. Пиразолоновые красители . . . . .	688
	XIX. Тиазоловые красители . . . . .	706
	XX. Стильбеновые красители . . . . .	713
	XXI. Азокрасители для ацетатного шелка . . . . .	724
	XXII. Азондные красители . . . . .	740

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

## Производственные компании

AAP	American Aniline Products Inc., New York.
AC	American Cyanamid Co. (Calco Chemical Division), Bound Brook, New Jersey.
AGFA	Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin.
BASF	Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen.
BDC	British Dyestuffs Corporation, Huddersfield and Manchester.
By	Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer und Co., Leverkusen.
C	Leopold Cassella und Co., Frankfurt.
CAC	Clayton Aniline Co., Manchester.
Ciba (Cb)	Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel.
DH	Durand und Huguenin A.-G., Basel.
DuP	E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Delaware, New York.
GAFC	General Aniline and Film Corporation, New York.
GDC	General Dyestuff Corporation, New York.
GrE	Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt.
Gy	J. R. Geigy A.-G., Basel.
ICI	Imperial Chemical Industries Ltd., Dyestuffs Group, Grangemouth, Huddersfield and Manchester.
IG	Interessen Gemeinschaft für Farbenindustrie A.-G., Frankfurt.
K	Kalle und Co., A.-G., Biebrich.
Ku	Compagnie Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord réunies Etablissements Kuhlmann, Paris.
L	Farbwerke Mühlheim vorm. A. Leonhardt and Co., Mühlheim, Frankfurt.
LBH	L. B. Holliday and Co. Ltd., Huddersfield.
Lev.	Levinstein Ltd., Manchester.
MLB	Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Hoechst.
NAC	National Aniline Division, Allied Chemical and Dye Corporation, New York.
PhC	Pharma-Chemical Corporation, Bayonne, New Jersey.
S	Chemische Fabrik vorm. Sandoz und Co., Basel.
SD	Scottish Dyes Ltd., Grangemouth.
StD	Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis, Seine.

## Журналы, обзоры и книги

За исключением JACS (Journal of the American Chemical Society) и JCS (Journal of the Chemical Society, London), применимы сокращения названий журналов, принятые в Chemical Abstracts. Используются также следующие сокращения:

Annual Repts. Chem. Soc. London	Annual Reports on the Progress of Chemistry, Chemical Society, London.
Annual Repts. Soc. Chem. Ind. London	Reports on the Progress of Applied Chemistry, Society of Chemical Industry, London.
BIOS	British Intelligence Objectives Sub-Committee Fi- nal Report.

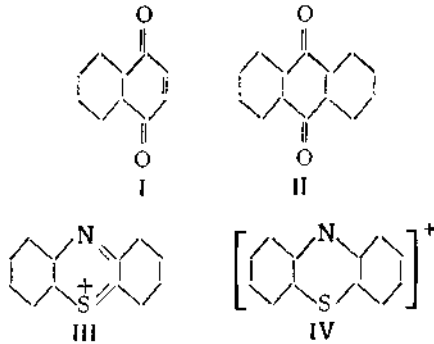
CI	Rowe, Colour Index, Society of Dyers and Colour- rists, Bradford, 1924.
CIS	Ibid. Supplement.
CIOS	Combined Intelligence Objectives Sub-Committee Report.
FIAT	Field Intelligence Agency Technical Report.
ST	Schultz, Farbstofftabellen, 7 изд., Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1931.
ST II	Ibid., второй том, 1932.
ST Erg. I	Ibid. Дополнение, т. I, 1934.
ST Erg. II	Ibid. Дополнение, т. II, 1939.
ЖОХ	Журнал общей химии.
ЖПХ	Журнал прикладной химии.
ДАН СССР	Доклады Академии Наук СССР.

ДИФЕНИЛМЕТАНОВЫЕ И ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫЕ  
КРАСИТЕЛИ

## ДИФЕНИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

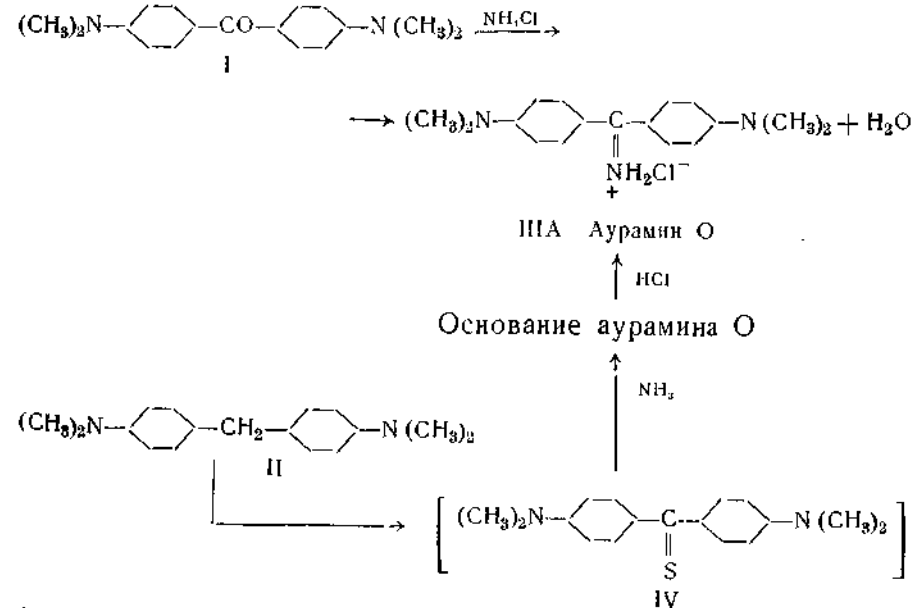
## ЗАМЕЧАНИЯ К ТЕКСТУ

Все температуры даны по стоградусной шкале. В бензоле, нафталине, антрацене, пиридине и других ароматических циклических системах двойные связи не обозначены. В  $\alpha$ -нафтохиноне (I) и антрахиноне (II) двойные связи в бензольных кольцах также опущены. Катион феназтиония обозначается формулой III, а не IV. Кроме особых случаев, кольца нумеровались по Patterson's Ring Index, New York, 1940.



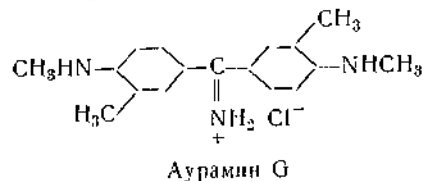
Во всех производных толуола, включая крезолы и толуидины, метильная группа занимает положение 1. Производные ксилола рассматриваются как производные *o*-, *m*- и *p*-ксилолов. Так, 5-хлор-*o*-толуидин является 5-хлор-2-аминотолуолом и *m*-4-ксиленол — 2,4-диметилфенолом. Остальные заместители нумеруются в следующем порядке: карбоксил, гидроксил, алкоксил, амино- и сульфогруппы. Так, нумерация в производных салициловой и антрахиноновой кислот начинается с карбоксигруппы, а в производных анизидина — с метоксигруппы.

Почти единственным товарным представителем красителей дифенилметанового ряда является Аурамин О (CI 655). Этот краситель, открытый еще в 1883 г. (Керн, Каро), до сих пор является одним из наиболее широко применяемых синтетических красителей. Его производство достигает нескольких миллионов фунтов в год. Первоначальный метод получения Аурамина О, применявшийся фирмой BASF, состоял в нагревании 4,4'-бис-диметиламинобензофенона (кетона Михлера) (I) с хлористым аммонием и хлористым цинком при 150—160°. В настоящее время используется метод, разработанный Зандмейером (1889), по которому 4,4'-бис-диметиламинодифенилметан (II), сера, хлористый аммоний и большое количество поваренной соли нагревают в токе аммиака при 200°. <sup>1</sup>

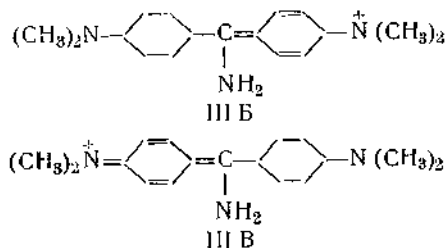


<sup>1</sup> Lynch, Reid, JACS 55, 2515 (1933).

Продуктом реакции является Основание аурамина, которое растворяют в соляной кислоте и высаливают образующийся краситель. Тиокетон IV может быть предварительно получен (с 80% выходом) осернением соединения II и использован для последующего превращения в Аурамин или трифенилметановые красители через его дихлорид.<sup>2</sup> Аурамин О — основной краситель желтого цвета, обладающий малой прочностью. Являясь кетониминном, он легко гидролизуется горячими кислотами и щелочами; при этом происходит отщепление аммиака и образуется кетон Михлера. Несмотря на эти недостатки, Аурамин О широко применяется для крашения и печати хлопка по таниновой протраве, крашения бумаги, шелка, кожи, джута и для изготовления лаков, так как очень дешев и дает яркие и чистые желтые оттенки. Он используется главным образом для крашения шерсти в прочный к нагреванию цвет. Зеленоватый Аурамин G (Гнейм и Шмид, 1892) (BASF; CI 656) также получается по методу Зандмейера; исходным соединением служит производное дифенилметана, образующееся при конденсации монометил-*o*-толуидина с формальдегидом.



Катион Аурамина О представляет собой резонансный гибрид структур III А, Б и В.\*

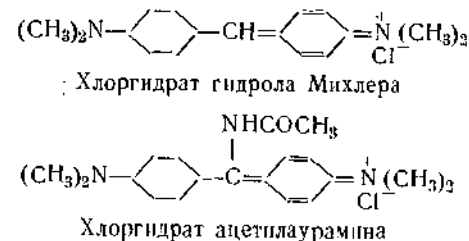


Тот факт, что цвет красителя не глубже желтого ( $\lambda_{\text{макс}} 4200 \text{ \AA}$ ) объясняется тем, что положительный заряд, связанный с перемещением электронов приблизительно в горизонтальном направлении ( $B \longleftrightarrow$ ), уменьшается вследствие наличия структуры А. В катионе хлоргидрата гидрола Михлера весь положительный заряд может использоваться на поляризацию, при которой перемещение электро-

<sup>2</sup> BIOS 959.

\* [Правильнее было бы сказать, что заряд катиона Аурамина О делокализован, и строение его может быть условно представлено тремя формулами (III А, Б, В). — Прим. редактора.]

нов ограничено горизонтальным направлением, и поэтому бесцветный гидрол Михлера образует соли интенсивно синего цвета ( $\lambda_{\text{макс}} 6200 \text{ \AA}$ ). По той же причине *N*-ацетилпроизводное Основания аурамина — желтого цвета, а соли его окрашены в цвета от темно-фиолетового до сине-зеленого.



Ацетилирование значительно понижает способность атома азота, связанного с метановым атомом углерода, к приобретению положительного заряда, так что соответственно увеличивается и заряд, который может быть использован на поляризацию при перемещении электронов вдоль всей длины молекулы. Экспериментальные наблюдения Семпера<sup>3</sup> и др., которые, как полагают, подтверждают первоначальную формулу Гребе (III А) для Аурамина, находят в полном соответствии с его строением как резонансной молекулы.

Дифенилметан (т. пл. 24—25°) получается конденсацией бензола с хлористым бензилом в присутствии хлористого алюминия (Фридель и Бальсон, 1880), амальгамы алюминия<sup>4</sup> или ряда других агентов.

### ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Фуксин и другие трифенилметановые красители были одними из первых синтетических красителей. До сих пор эта многочисленная группа красителей сохраняет свое значение. Образование Фуксина было впервые описано независимо друг от друга Натансоном в 1856 г. и Гофманом в 1858 г. В 1859 г. Вергэн первым осуществил промышленный синтез Фуксина нагреванием технического анилина с хлорным оловом. Позже применялись и другие окислители, в частности нитробензол (Купье, 1868), который используется и в настоящее время. В течение последующих нескольких лет были найдены новые методы получения трифенилметановых красителей, которые вытеснили старые методы за исключением метода получения самого Фуксина. Примерами могут служить получение Кристаллического

<sup>3</sup> Semper, *Ann.* **381**, 234 (1911).

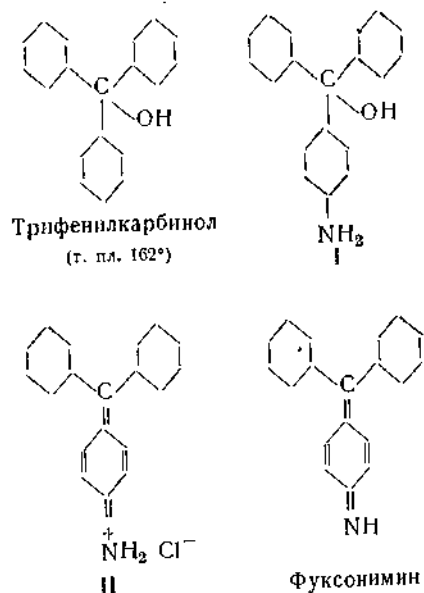
<sup>4</sup> Hirst, Cohen (1895); Хартман, Филлипс, *Синтезы органических препаратов* **2**, стр. 233, ИЛ, 1949.

фиолетового с помощью фосгена (Керн, 1883), конденсации с хлоридом кетона Михлера (Каро, 1883) и окисление дифенилметановых оснований в присутствии производных анилина (Вейнберг, 1889).

### СТРОЕНИЕ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Так как процесс получения Фуксина носит эмпирический характер и при этом протекает большое число реакций, то для полного выяснения строения Фуксина и его производных потребовалось около 20 лет. В 1862 г. Гофманн показал, что Фуксин представляет собой соль основания, которое он назвал Розанилином. При восстановлении этого основания оно превращается в бесцветное соединение, лейкорозанилин, которое, в противоположность ярко-окрашенному Фуксину, дает с кислотами бесцветные соли. После Гофмана этим вопросом занимался ряд исследователей и наконец О. и Е. Фишеру удалось окончательно установить строение Фуксина.<sup>5</sup>

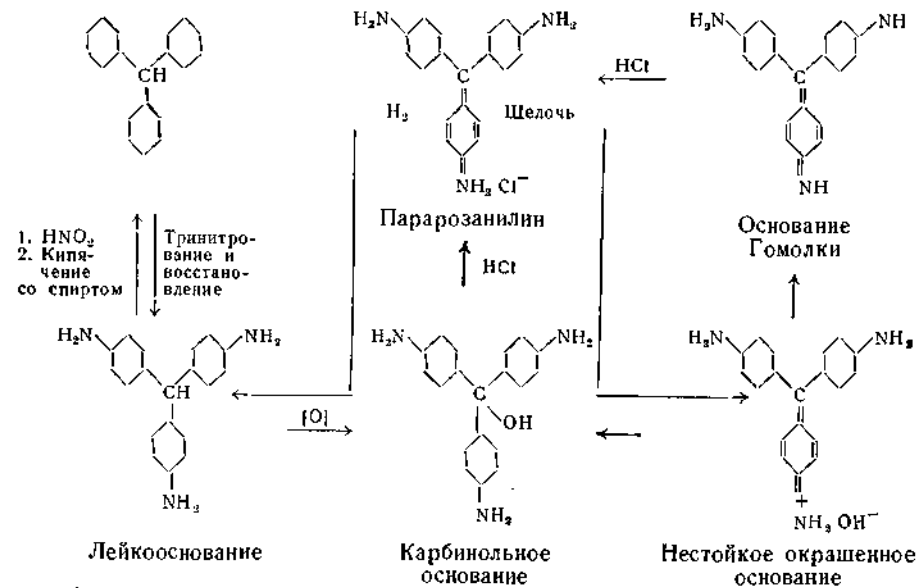
Все красители этого ряда являются производными углевода — трифенилметана и третичного спирта — трифенилкарбинола, которые являются бесцветными соединениями. Для превращения их в красители необходимо наличие одной или нескольких первичных, вторичных или третичных аминогрупп или оксигрупп, находящихся в *пара*-положении к центральному атому углерода. Если бесцветный *p*-аминотрифенилкарбинол (I) обработать соляной кислотой, то выделяется молекула воды, происходит образование соли и полу-



чается оранжево-красный краситель (II). При введении еще одной аминогруппы во второе бензольное ядро соединения II в *para*-положение к центральному атому углерода образуется краситель Фиолетовый Дейбнера. Этот краситель, подобно красителю II, не имеет практического значения. Введение же двух аминогрупп в *para*-положения к центральному атому углерода в оба незамещенные бензольные ядра II дает Парарозанилин. Байер и Виллигер получили фуксонимин (ангидрид соединения I) в димерной форме. Действуя на Парарозанилин (Фуксин) щелочью, Гомолке удалось получить коричнево-желтый краситель — «Основание Гомолки» — в мономерной форме. «Основание Гомолки» растворяется в соляной кислоте, образуя аммониевую соль глубокого красного цвета — Парарозанилин. При восстановлении краситель переходит в бесцветное лейкосоединение, окисление которого (например, двуокисью свинца) приводит к карбинольному основанию. Оно образуется также при изомеризации нестойкого основания красителя, которое получается в первой стадии реакции Парарозанилина с едким кали. Карбинольное основание легко соединяется с кислотами, превращаясь в Парарозанилин.

### СХЕМА 1

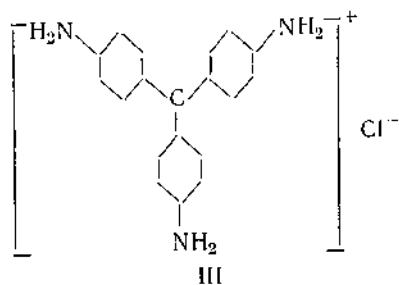
#### Реакции Парарозанилина



Трифенилметан (т. пл. 92°) может быть синтезирован конденсацией бензола с четыреххлористым углеродом; при этом

образуется комплексное соединение хлористого алюминия с трифенилметилхлоридом (хлористым тритилом —  $(C_6H_5)_3CCl$ ), которое затем восстанавливается до углеводорода действием эфира.<sup>6</sup> (Хлористый тритил применяется для идентификации спиртов в виде трифенилметилловых эфиров.) Как видно из схемы I, можно осуществить взаимное превращение Парарозанилина и трифенилметана. Положение аминогрупп в молекулах Парарозанилина и его гомологов доказано однозначно. При конденсации бензальдегида с двумя молями анилина в присутствии хлористого цинка или серной кислоты образуется диаминотрифенилметан, который после тетразотирования и гидролиза превращается в соответствующее диоксисоединение. Плавление этого диоксисоединения с едким кали приводит к известному 4,4'-диоксибензофенону, что свидетельствует о пароположении обеих аминогрупп в молекуле диаминотрифенилметана. Конденсация *n*-аминобензальдегида с двумя молями анилина дает лейкопарарозанилин, в молекуле которого (следовательно и в молекулах карбинольного основания, а также Парарозанилина) по аналогии с диаминотрифенилметаном, полученным из бензальдегида и анилина, все три аминогруппы находятся в *para*-положении к центральному атому углерода.

Парарозанилин и другие трифенилметановые красители являются резонансными гибридами; в большинстве входящих в них структур положительный заряд несет один из атомов азота или центральный атом углерода. Поэтому для них наиболее подходит формула III.\*



Однако удобнее писать формулы (схема I), в которых положительный заряд приписывается одному из атомов азота.<sup>7, 8</sup>

## КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА

Трифенилметановые красители могут быть разбиты на три группы:

1. Красители группы Малахитового зеленого (с двумя аминогруппами в молекуле).
2. Красители группы Розанилина (с тремя аминогруппами в молекуле).
3. Красители группы Розоловой кислоты (с тремя гидроксильными группами в молекуле.<sup>2,9-13</sup>

В молекулах красителей всех трех групп амино- или оксигруппы находятся в разных бензольных кольцах, в *para*-положении к центральному атому углерода. Типичные оттенки трифенилметановых красителей — красный, фиолетовый, синий и зеленый. Они отличаются интенсивностью и яркостью. По применению трифенилметановые красители делятся на четыре класса:

- а) основные красители для крашения хлопка по танниновой протраве и для крашения шерсти и шелка из слабо кислой ванны;
- б) кислотные красители для шерсти и шелка;
- в) протравные красители для протравного крашения шерсти и для цветной печати по хлопку с протравкой солями хрома;
- г) лаки основных и кислотных красителей, например, с фосфорномолибденово-вольфрамовой кислотой.

Основные красители обычно выпускаются в виде двойных солей с хлористым цинком, хлоридратов или оксалатов. Не содержащие цинка красители используются для окрашивания бактериологических и гистологических препаратов и с успехом применяются в некоторых процессах крашения и печатания. Растворимость некоторых основных красителей улучшается при переводе их во фторидраты,<sup>14</sup> сульфаматы,<sup>15</sup> фосфаты<sup>16</sup> или глицерофосфаты.<sup>14</sup> Большинство основных красителей трифенилметанового ряда — красивые кристаллические соединения, отражающие цвет, часто дополнительный к их цвету в растворе. Цвет водных растворов изменяется под действием кислот. Со щелочами они образуют бесцветные карбинолы, а при действии восстановителей — бесцветные лейкосоединения. Подобно другим основным красителям, трифенилметановые красители мало прочны к свету и щелочам, но благодаря дешевизне, большой яркости и чистоте оттенка они до сих пор широко используются и особенно ценятся в ситцепечатании. Для крашения шерсти они имеют

<sup>9</sup> BIOS 961.

<sup>10</sup> BIOS 1433.

<sup>11</sup> U. S. Dept. of Commerce Textile Series 19.

<sup>12</sup> Микрофильм PB 13933.

<sup>13</sup> BIOS 1157.

<sup>14</sup> Schaefer and General Aniline and Film, ам. пат. 2425569; 2435905.

<sup>15</sup> Wyler and ICI, англ. пат. 135782.

<sup>16</sup> IG, англ. пат. 396177.

<sup>6</sup> Норрис, Синтезы органических препаратов 1, стр. 423, ИЛ, 1949.

\* [Правильнее сказать, что заряд катиона Парарозанилина (и других триарилметановых красителей) делокализован и лишь условно можно считать, что он сконцентрирован на одном из атомов азота или центральном атоме углерода. — Прим. редактора.]

<sup>7</sup> См. гл. VIII.

<sup>8</sup> Ramart-Lucas, Bull. Soc. chim. 12, 477 (1945).

меньшее значение, так как существуют кислотные красители, более прочные, чем основные красители, и не уступающие им в других отношениях.

Механизм выцветания трифенилметановых красителей под действием солнечного света и воздуха исследовался Иватото.<sup>17</sup> Малахитовый зеленый и Кристаллический фиолетовый превращаются в *p*-диметиламинобензофенон и, соответственно, в кетон Михлера. При выставлении красителей на солнечный свет без доступа воздуха красители образуют только соответствующие лейкосоединения; следовательно, в выцветании этих красителей процесс окисления играет важную роль.

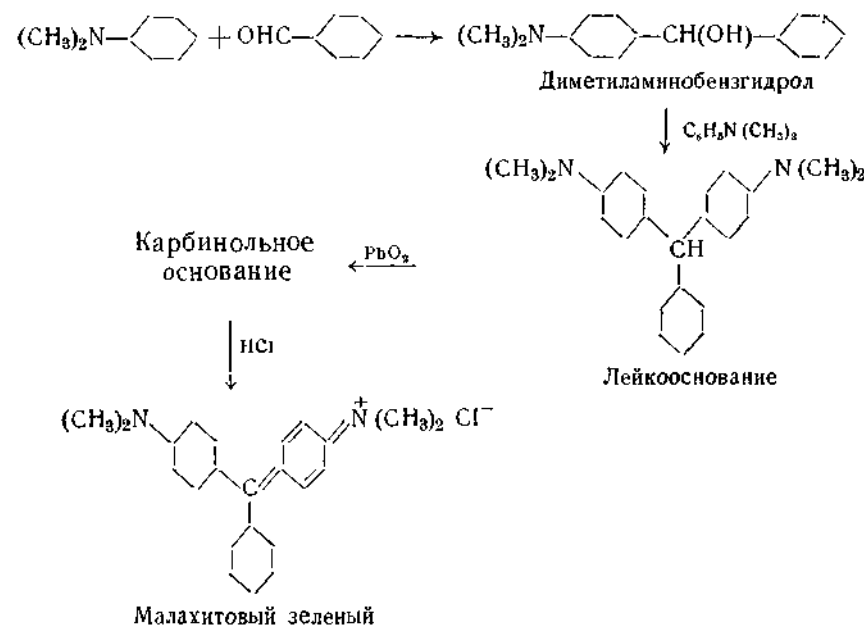
В числе кислотных красителей трифенилметанового ряда имеется несколько ценных синих и зеленых марок. Синие и фиолетовые протравные хромирующие красители представляют ценность для крашения шерсти и набивки хлопчатобумажных тканей. За последние годы, в связи с открытием, что некоторые группы и кольцевые системы (например,  $\beta$ -алкоксиэтильные, *n*-анизидиновые, *n*-толуидиновые группы и индолильные остатки) способствуют повышению светопрочности, были получены кислотные и кислотно-протравные трифенилметановые красители с улучшенной светопрочностью. Введение *n*-алкокси- или *n*-алкилдифениламиновых ядер, по-видимому, также улучшает светопрочность трифенилметановых красителей. Однако для придания красителям соответствующей растворимости в их молекулу приходится вводить несколько *N*- $\beta$ -оксиэтильных или  $\beta$ -алкоксиэтильных групп.<sup>18</sup> Красители, окрашивающие шерсть и шелк в светопрочные чистые голубые тона и способные к тому же давать чистый белый цвет при вытравке, получены взаимодействием подвижного атома или группы (например, Cl, OCH<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>H или NO<sub>2</sub>), находящегося в *para*-положении к центральному атому углерода кислотного триарилметанового красителя, с *o*- или *n*-фенилендиамином или *N*-моноацильным производным.<sup>19</sup> *N*-Алкил- или арил-*o*- или *n*-фенилендиамина также дают красители с аналогичными свойствами.<sup>20</sup> Красители высокой светопрочности могут быть получены конденсацией кислотных трифенилметановых красителей, синтезированных из *n*-хлор- или *n*-сульфобензальдегида, с *n*-аминофенил- $\beta$ -окси- или этоксиэтиловым эфиром.<sup>21</sup> В молекулу этих красителей входит группировка C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH (или OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Фирма IG проявила особенно большую активность в этой области; ниже приведены еще несколько подобных примеров.

Яркие светопрочные пигменты (например, фаналевые лаки) получены осаждением основных трифенилметановых красителей, комплексными кислотами, фосфорновольфрамовой, фосфорномолибде-

новой, и особенно фосфорномолибденовольфрамовой. Эти комплексные кислоты — предпочтительно кремневольфрамвая — могут быть применены для анализа основных красителей путем осаждения их из растворов и сжигания осадков.<sup>22</sup> Купроферроцианидам основных красителей можно сообщить прочность, если подвергнуть их старению, в процессе которого образуется устойчивый молекулярный комплекс.<sup>23</sup> Водная двуокись циркония осаждает основные красители; образующиеся пигменты дают яркие и мягкие оттенки на ткани.<sup>24</sup>

### КРАСИТЕЛИ ГРУППЫ МАЛАХИТОВОГО ЗЕЛЕНОГО

Малахитовый зеленый (CI 657) получают совместным нагреванием бензальдегида (1 моль) и диметиланилина (2,5—2,75 молей), который не должен содержать примеси монометиланилина, в присутствии соляной или серной кислот как конденсирующих агентов при 100° в течение 24 часов в реакционном сосуде с мешалкой и обратным холодильником. Добавка мочевины сокращает длительность реакции и увеличивает выход.<sup>25</sup> Избыток диметиланилина вводится для того, чтобы обеспечить использование всего бензальдегида как



<sup>17</sup> Iwamoto, Bull. Chem. Soc. Japan 10, 420 (1935).

<sup>18</sup> IG, англ. пат. 425041.

<sup>19</sup> IG, англ. пат. 439200.

<sup>20</sup> IG, англ. пат. 449090.

<sup>21</sup> Linch, Stocks and ICI, англ. пат. 443104.

<sup>22</sup> В. В. Козлов, Ж. прикл. хим. 9, 558 (1936).

<sup>23</sup> Michels, англ. пат. 407856.

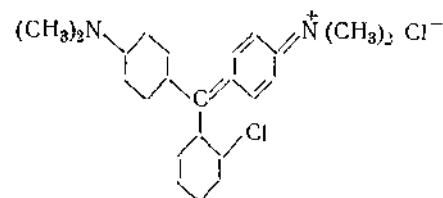
<sup>24</sup> Blumenthal, Am. Dyestuff Repr., 37, 285 (1948); Wainer, Mater. am. pat. 2452616.

<sup>25</sup> Yoshino, Repts. Tokyo Imp. Ind. Research. Inst. Lab. 37, 95 (1942).

более дорогого продукта. Реакция протекает в две стадии.<sup>26</sup> Сначала образуется бензгидрол, но его удается выделить лишь в небольших количествах, так как он очень легко конденсируется со второй молекулой амина. Избытка кислотного конденсирующего агента следует избегать, несмотря на необоснованность первоначально высказанного предположения, что избыток кислоты ведет к получению бензгидрола, неспособного реагировать в дальнейшем с образующимся трифенилметаном. Оптимальные результаты получают, применяя около двух третей моля кислоты. По окончании реакции смесь подщелачивают едким натром и отгоняют избыток диметиланилина. Оставшееся лейкооснование растворяют в охлажденной льдом смеси соляной и уксусной кислот и окисляют теоретическим количеством свежеприготовленной двуокиси свинца. Свинец осаждают сульфатом натрия, прозрачный фильтрат кипятят и обрабатывают аммиаком для осаждения карбинольного основания. Малахитовый зеленый выделяют в виде двойной соли с хлористым цинком или в виде оксалата (Алмазный зеленый). Малахитовый зеленый в виде оксалата кристаллизуют в деревянных чанах, в которых подвешены медные стержни. Малахитовый зеленый является широко распространенным красителем, хотя его голубовато-зеленые выкраски по таниновой протраве на хлопке обладают малой светопрочностью и очень чувствительны к щелочи. Не содержащее цинка соединение применяется для окрашивания бактериологических и гистологических препаратов. Малахитовый зеленый применяется в медицине как наружное антисептическое средство при лечении ран и язв; для подкожных инъекций в физиологическом растворе, а также при лечении трипанозомиазиса. Недавно изучалось биологическое действие, оказываемое ионизированными основными трифенилметановыми красителями.<sup>27</sup>

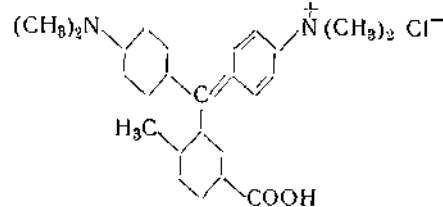
Бензальдегидный синтез Малахитового зеленого является общей реакцией, применимой и к другим ароматическим альдегидам и третичным аминам. Аналог Малахитового зеленого, приготовленный из диэтиланилина, применяется в виде сульфата — Яркого зеленого или Прочного зеленого (Биндшедлер и Буш, 1879; CI 662); он является сильным бактерицидным средством, пригодным для наружного употребления. Для крашения могут применяться оксалат или двойная соль с хлористым цинком. Эти красители ценятся за чистые зеленые оттенки, которые они дают на шерсти, шелке и в ситцепечатании. Когда конденсации по типу Малахитового зеленого подвергаются некоторые *o*-замещенные бензальдегиды, получают красители повышенной прочности с более голубым оттенком. Производное *o*-хлор-

бензальдегида, Сетоглауцин О (Зандмейер и Шмид, 1896) (Gu; CI 658), более прочен, имеет более голубой оттенок, чем Малахитовый зеленый, и применяется для крашения шелка. Астразоновый голубой G (IG) и Родулин голубой 6G (IG) имеют то же строение. Астразоновый голубой В (Родулин голубой 5В; IG) является аналогом, полученным из *N*-этил-*o*-толуидина.<sup>28</sup> Астразоны — водорастворимые красители для ацетилцеллюлозы — особенно пригодны для печатания. Они дают яркие окраски и отличаются высокой светопрочностью. Ледяной ярко голубой (Ciba) (CI 664) получают из монометил-*o*-толуидина и 2,5-дихлорбензальдегида. Бирюзовый голубой (Bu; CI 661), приготовленный из 5-нитро-2-метилбензальдегида и диметиланилина, дает прочный к щелочи чистый голубой оттенок и применяется в ситцепечатании и в производстве лаков. Бирюзовый хром голубой (Bu) получают конденсацией гидрола Михлера с *p*-толуиловой кислотой в присутствии серной кислоты с последующим окислением двуокисью свинца и соляной кислотой.<sup>10</sup>



Астразон голубой G

Родулин голубой 6G



Бирюзовый хром голубой B

Кислотные красители этой группы получают путем введения сульфогрупп в молекулу красителя. Прямое сульфирование основных красителей, в молекуле которых имеются только алкиламиногруппы, обычно протекает плохо, поэтому часто применяют легко сульфлирующиеся красители с *N*-бензильными группами в молекуле. В красителях группы Малахитового зеленого незамещенное бензольное кольцо сульфатируют непосредственно. Светло-зеленый SF с желтым оттенком (Келер, 1879) (BASF; CI 670) получают конденсацией бензальдегида с бензилэтиланилином, сульфированием лейкооснования, окислением его и переводом в натриевую соль. Свободная

<sup>26</sup> Tomoika, J. Soc. Ind. Japan, 34, 176B (1931); Davies, Hodgson, J. Soc. Dyers Colourists, 59, 196 (1943).

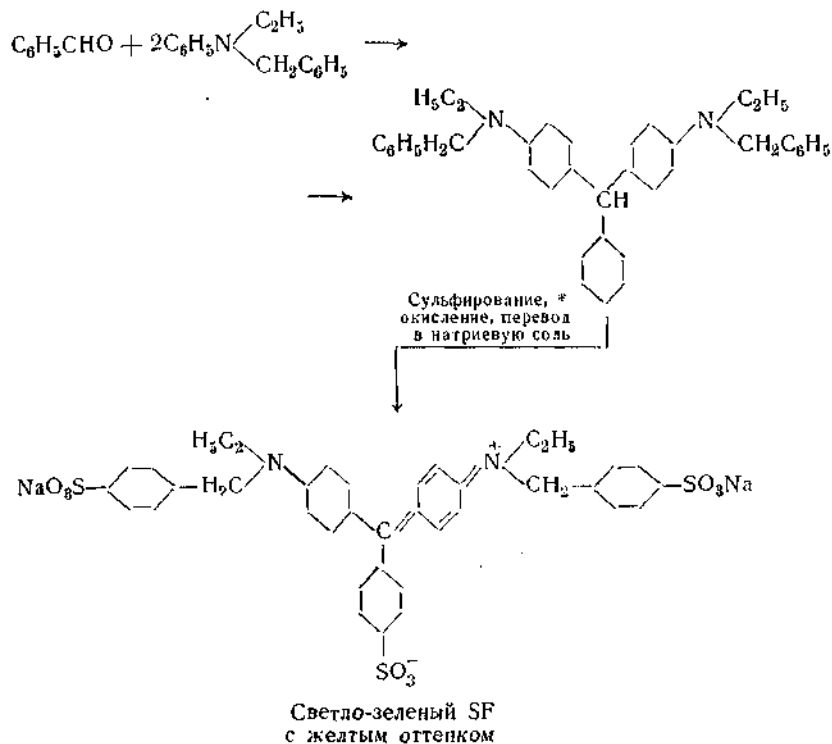
Кетон Михлера реагирует с хлорбензолом в толуоле в присутствии натрия с образованием Малахитового зеленого; Rodd, Linch, англ. пат. 272321; 301193; YCS 2174; 2179 (1927).

<sup>27</sup> Goldacre, Phillips, JCS 1721 (1939).

<sup>28</sup> BIOS Misc. Report. 20.



трисульфокислота выпускается в продажу под названием Кислотный зеленый SF экстракрепкий (IG).<sup>10</sup> В молекуле Светло-зеленого SF имеется подвижная сульфогруппа. При замещении ее *p*-фенетидиновой группой образуется свето-прочный голубой краситель.



При нагревании Светло-зеленого SF с *o*- или *p*-фенилендиамином получают голубые красители, рекомендуемые для шелка и дающие чистую белую вытравку.<sup>29</sup> Кислотный ярко-голубой В (Ву) получают дисульфированием основного красителя из *o*-хлорбензальдегида и бензил-*o*-толуидина.<sup>10</sup> Установлено, что Нептун зеленый SBX (IG) представляет собой соответствующую трисульфокислоту. Этот краситель дает ровные выкраски, но непрочен к свету и к валке (2).<sup>30</sup>

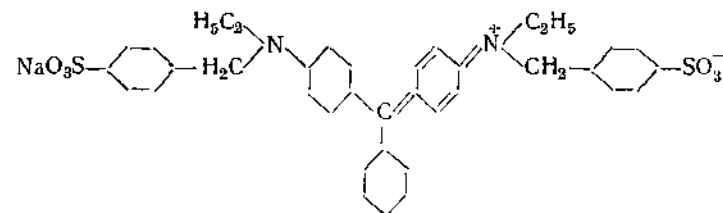
Для конденсации с бензальдегидом может быть применена также и бензилэтиланилинсульфокислота; этим методом получают краси-

\* [При сульфировании бензиламинопроизводных сульфогруппа на 80% вступает в *meta*-положение и лишь на 20% в *para*-положение. — Прим. редактора.]

<sup>29</sup> IG, герм. пат., Апп. I, 47362.

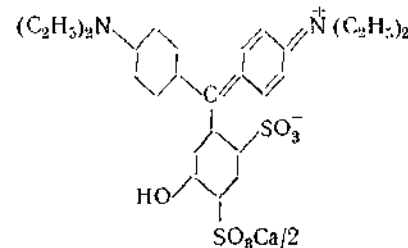
<sup>30</sup> Микрофильм FD 2537/46.

тель Гвинейский зеленый В (Шульц и Стренг, 1883) (AGFA; CI 666).



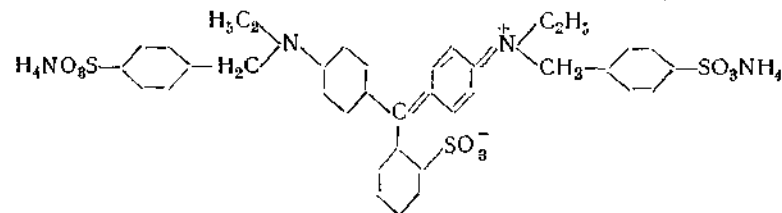
Гвинейский зеленый В

Патентованный голубой V (Германн, 1888) (MLB, CI 719) получают конденсацией *m*-оксибензальдегида с двумя молями диэтиланилина, сульфированием лейкооснования, окислением и переводом в кальциевую соль. По первоначальному методу (MLB) для конденсации применялся *m*-нитробензальдегид, а нитрогруппа в молекуле



Патентованный голубой V

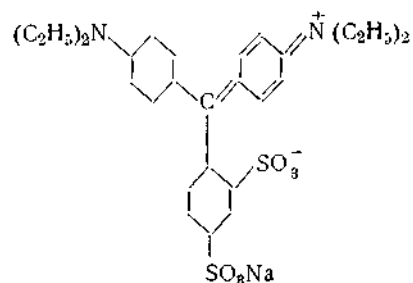
лейкооснования замещалась гидроксильной группой через амин и соль диазония. Значение красителей этой группы связано с их несколько большей светопрочностью, заметно большей прочностью к щелочам и способностью ровно окрашивать волокно. Эти свойства приписывали гидроксильной группе, находящейся в *meta*-положении к центральному атому углерода, однако позже было показано, что большее влияние оказывает *o*-сульфогруппа. Применяя бензальдегид-*o*-сульфокислоту или ее производные и другие третичные амины вместо диэтиланилина, удалось получить ряд светопрочных красителей. Например, зеленовато-голубой Эриоглауцин А (Зандмейер, 1896) (Gy; CI 671) (Патентованный голубой АЕ, Ву; Нептун голубой BR, IG)<sup>12</sup> и Ксиленовый голубой VS (S; CI 672).



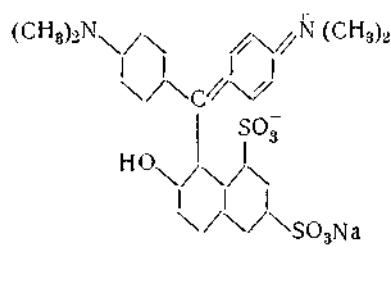
Эриоглауцин А

Красители фирмы IG: Патентованный голубой AF, Новый V, Яркий индо-голубой 5G, Цианол FFG и Цианол экстра получают конденсацией бензальдегид-2,4-дисульфокислоты соответственно с бензилэтиланилином, диэтиланилином, дибензиланилином, *n*-бутил-*o*-толуидином и моноэтил-*o*-толуидином.<sup>10</sup> Конденсацией бис-диэтил-аминобензгидрола с *m*-ксилол-4-сульфокислотой, сульфированием лейкооснования до дисульфокислоты и окислением получают Гвинейский прочно-зеленый В (IG).<sup>11, 12</sup> Конденсирующим агентом при этих альдегид-аминных конденсациях служит серная кислота в виде моногидрата; лейкооснования окисляются в красители действием двухромовокислого натрия. Патентованный голубой VF и VF специальный (IG) получают из Нового V. Первый (натриевая соль) в кристаллическом состоянии красного цвета, а второй (свободная кислота) — зеленый.<sup>10</sup>

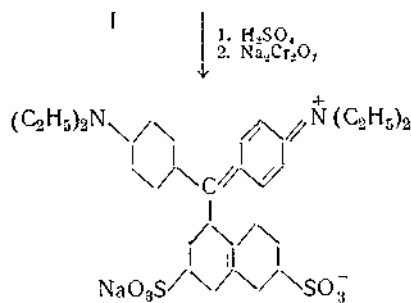
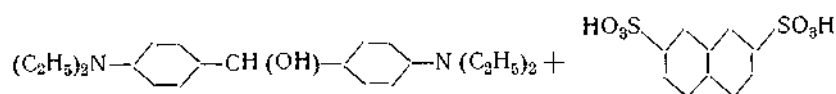
Ценный зеленый кислотный краситель группы Малахитового зеленого получают при замене бензольного кольца, не замещенного алкиламиногруппой, остатком нафталина. Красители этого типа готовят конденсацией бис-диалкиламинобензгидрола (I) с нафталин- или нафтолсульфокислотой.



Ксиленовый голубой VS



Зеленый для шерсти S



Нафталиновый зеленый V

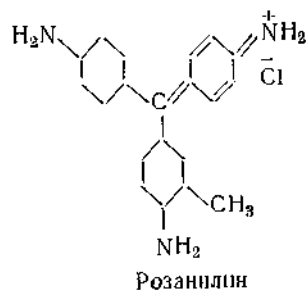
Например, Нафталиновый зеленый V (Германн, 1899) (MLB; CI 735)<sup>12, 31</sup> и Зеленый для шерсти S (BASF; CI 737) получают конденсацией соответствующего бензгидрола с нафталин-2,7-дисульфокислотой или β-нафтол-3,6- или 6,8-дисульфокислотой в присутствии серной кислоты с последующим окислением лейкосоединения бихроматом. Для синтеза Зеленого для шерсти S могут быть использованы β-нафтол и олеум как конденсирующий и одновременно сульфированный агент. Бензгидрол готовят окислением тетраалкиламинодифенилметана двуокисью марганца и серной кислотой и, не выделяя, подвергают конденсации с нафтол- или нафталинсульфокислотой. Для окисления применяется тонкоизмельченная двуокись марганца, свежеприготовленная из сернокислого марганца (побочного продукта производства бензальдегиддисульфокислоты) и перманганата калия в содовом растворе.

### КРАСИТЕЛИ ГРУППЫ ФУКСИНА

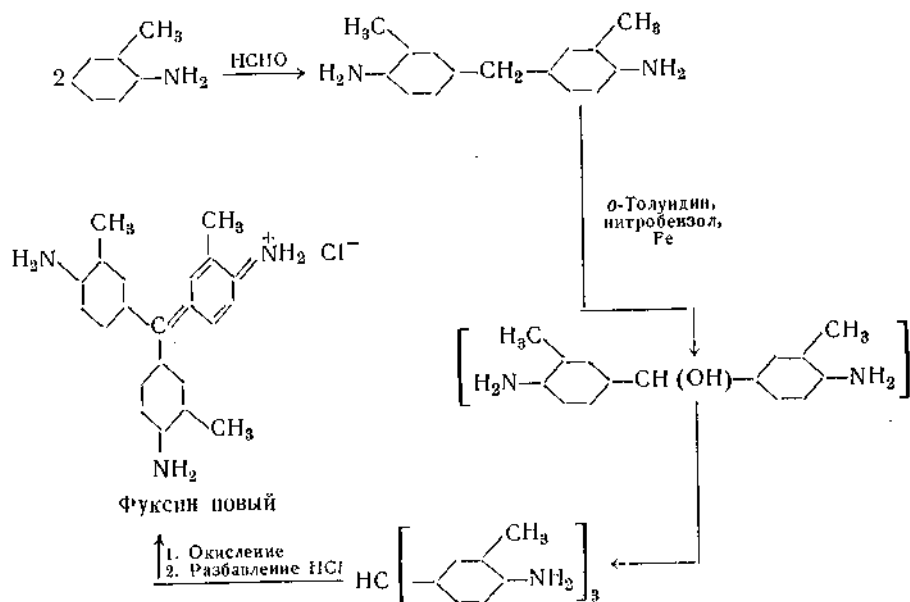
Когда Фуксин (CI 677) был впервые приготовлен окислением сырого анилина хлорным оловом, выход составлял только 15%. При применении в качестве окислителя нитробензола в присутствии железа или его солей выход увеличивается приблизительно до 50%. Из чистого анилина не образуются красителей типа Фуксина; они получают только при добавлении *n*-толуидина. *o*-Толуидин может заменить анилин, но не *n*-толуидин. Эти эмпирические наблюдения над образованием Фуксина были известны на ранней стадии развития химии красителей, но объяснение им было найдено только тогда, когда было установлено строение трифенилметановых красителей, так как *n*-толуидин необходим для введения центрального атома углерода. В настоящее время Фуксин получают окислением смеси анилина, *o*- и *n*-толуидина с нитробензолом или нитротолуолом или их смесью в присутствии безводного хлористого цинка, хлористого железа и окиси железа. Температуру постепенно повышают с 60 до 140°, когда наступает бурная экзотермическая реакция. Нагревание прекращают и охлаждают реакционный котел водой с таким расчетом, чтобы температура не поднималась выше 170° при скорости 2° в час. Общая продолжительность плавки — около 24 часов. Холодный плав измельчают, промывают подкисленной водой для удаления непрореагировавших аминов, остаток растворяют в кислоте и осаждают основание красителя известковым молоком. Затем основание красителя снова растворяют в соляной кислоте и кристаллизуют. Полученный продукт представляет собой смесь Розанилина и Парарозанилина, с преобладанием Розанилина.<sup>13</sup> Состав красителя и его оттенок зависят от соотношения трех аминов. Для получения Фуксина кристаллического применяется смесь 38% анилина, 35% *o*-толуидина и 27% *n*-толуидина. Для синтеза фенилированных

<sup>31</sup> См. также British Dyestuffs, герм. пат. 485663.

розанилинов применяют другие пропорции в зависимости от желаемого оттенка голубого красителя. Однородные красители группы Фук-



сина могут быть приготовлены по видоизмененному формальдегидному методу. Так, Фуксин новый (Гомолка, 1889) (MLB; CI 678), более дешевый и более легко растворимый краситель, чем Фуксин, получается по указанному способу с лучшими выходами, чем по старому методу получения Фуксина. Красители группы Фуксина красно-

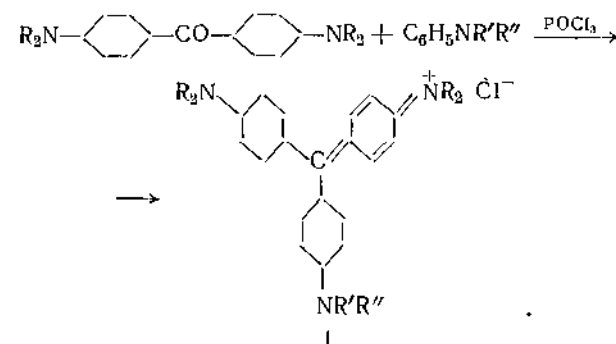


го цвета. Наиболее ценными являются красители желтоватых тонов и их часто подцветывают желтыми красителями типа Аурамина.

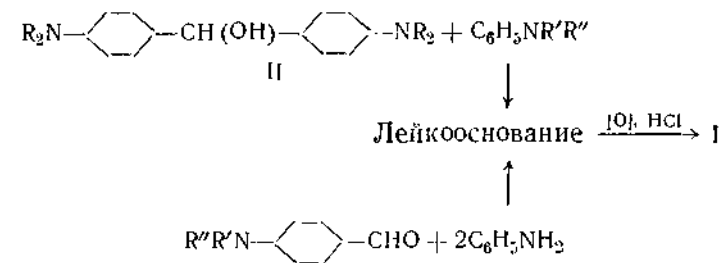
**N-Алкил-розанилины (I).** В то время как введение С-метильных групп в молекулу Парарозанилина придает ему несколько более синеватый оттенок, N-метилирование сдвигает цвет в сторону фиоле-

тового. Интенсивность фиолетового оттенка растет и достигает максимума при шести метильных группах. При введении седьмой метильной группы оттенок изменяется до зеленого, а при введении восьмой — до желтого.<sup>7</sup> N-Алкилированные красители трифенилметанового ряда готовят тремя общими методами, из которых первый применяется наиболее широко.

1. Конденсация кетона Михлера или его этильного аналога («этильный кетон») с вторичным или третичным ароматическим амином, незамещенным в *n*-положении, или с другими соединениями, например с индолом, в молекуле которого имеется активное положение, удобное для присоединения метанового атома углерода. Конденсирующим агентом служит хлорокись фосфора, которую берут из расчета моль на моль кетона или амина, так как реакция протекает, вероятно, через дихлорид кетона ( $\alpha, \alpha$ -дихлорметан).



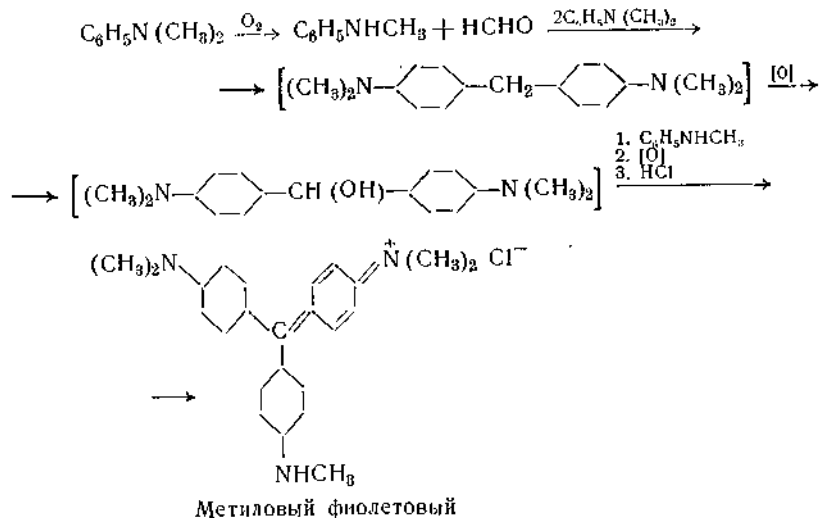
2. Бензгидрольный или карбинольный метод, заключающийся в конденсации гидрола Михлера или аналогичного соединения (II) с ароматическим амином в присутствии серной кислоты.



3. Альдегидный метод, подобный методу получения Малахитового зеленого, по которому *n*-аминобензальдегид конденсируется с двумя молями ароматического амина в лейкооснование. Таким образом, N-алкилрозанилины получают из N-алкиланилинов, проводя трифенилметановую конденсацию различными путями, но в особых случаях рекомендуется прямое же алкилирование розанилина.

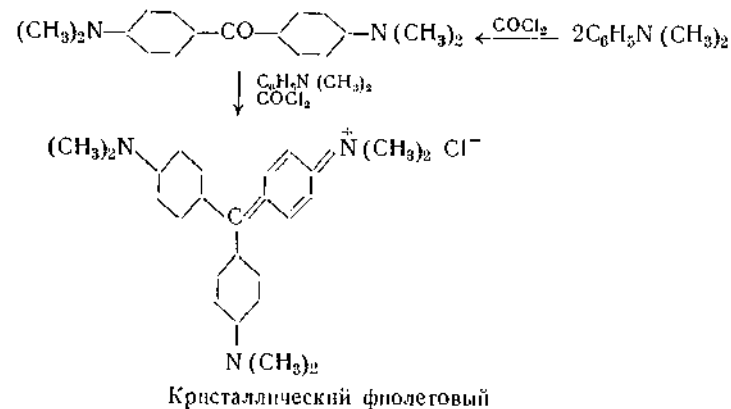
В качестве алкилирующего агента применяют винилметилкетон, дающий  $\gamma$ -кетобутилпроизводные. Например, Парарозанилин, реагируя с этим реагентом, становится красновато-синим.<sup>32</sup> Красители типа Кристаллического фиолетового и Малахитового зеленого были получены конденсацией *n*-бромдиметиланилина (или другого *n*-галогенированного третичного амина) с сложным эфиром или кетоном (например, диэтилкарбонатом, этилбензоатом, антрахиноном) в присутствии натрия.<sup>33</sup>

Метилловый фиолетовый (CI 680) получают специфическим методом, заключающимся в окислении диметиланилина воздухом в присутствии сульфата меди как катализатора; в качестве разбавителей применяют фенол и большое количество соли. Центральный атом углерода образуется при окислении метильной группы молекулы диметиланилина до формальдегида. Главной составляющей образующегося красителя является пентаметилпарарозанилин. Метилловый фиолетовый изготавливается в больших количествах; ежегодное его производство составляет 1350 т. Он находит применение в крашении, печати и широко используется в производстве чернил, химических карандашей, лент для пишущих машин и других красящих материалов. Метилловый фиолетовый используется для подсинивания отбеленной шерсти, так как в небольшом количестве корректирует желтый тон.

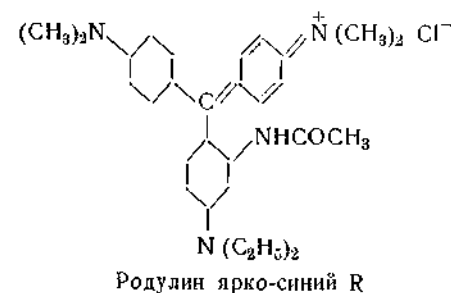


Кристаллический фиолетовый (CI 681), являющийся однородным гексаметилпарарозанилином, получается методом фосгенирования и

также широко используется. Его ежегодное производство составляет около трети ежегодного производства Метилового фиолетового.



Получение лейкосоединения Кристаллического фиолетового из диметиланилина и окиси углерода при высоком давлении в присутствии хлорного железа и хлористого алюминия описано Листоном и Деном.<sup>34</sup> Этиловый фиолетовый (BASF; CI 682) представляет собой этильный аналог Кристаллического фиолетового. Кристаллический фиолетовый<sup>10</sup> В (IG) является продуктом конденсации кетона Михлера и диметил-*m*-толуидина.<sup>2</sup> Родулин ярко-синий R (IG) получается конденсацией гидрола Михлера с *m*-ацетаминодиэтиланилином в присутствии серной кислоты и окислением лейкооснования двуокисью свинца, уксусной кислотой и соляной кислотой.<sup>10</sup>



При нагревании Метилового фиолетового с метанолом и соляной кислотой под давлением образуется Метилловый зеленый (Монне и Реверден, 1874) (CI 684), основной краситель несколько более прочный к свету, чем Малахитовый зеленый. Тем не менее, Малахитовый зеленый совершенно вытеснил Метилловый зеленый, который

<sup>32</sup> IG, англ. пат. 493154.

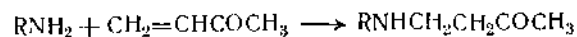
<sup>33</sup> Morton, Stevens, ам. пат. 2029830.

<sup>34</sup> Liston, Dehn, Ind. Eng. Chem. 26, 1073 (1934).

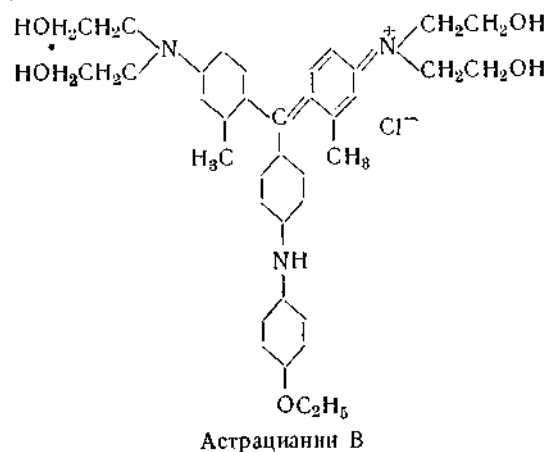
также иногда используется для окрашивания бактериологических и гистологических препаратов.



При взаимодействии первичных аминов с метилвинилкетонам вводятся *N*-кетобутильные группы



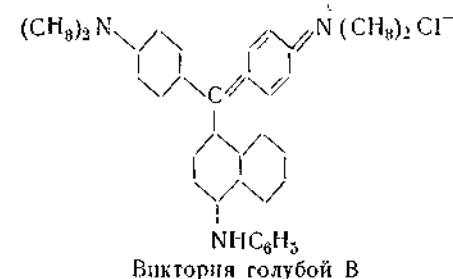
Фирма IG изучала эту реакцию на основных красителях, и по ее данным введение этой группы повышает яркость, растворимость и сродство к волокну (к какому волокну — не указывается). Примером является Фуксиновый фиолетовый V 651 (моно-*N*-кетобутилпроизводное Парарозанилина).<sup>35</sup> Введение гидроксильных или алкоксильных заместителей в алкильные группы и замещение алкильной группы арильной способствует повышению прочности.



Введение *n*-анизидиновых или *n*-толуидиновых групп дает светопрочные красители. Астрацианин В (IG) получается конденсацией *n*-хлорбензальдегида с ди- $\beta$ -оксэтил-*m*-толуидином в слабо кислой среде (серная кислота) при 100°. Подщелачивая аммиаком, выделяют смолистое лейкооснование, которое окисляют бихроматом, со-

ляной кислотой и щавелевой кислотой. Затем основание красителя нагревают с фенетидином, растворяют краситель в подкисленной воде и высаливают его.<sup>10</sup>

Ряд ценных синих красителей получают замещением одного алкиланилинового остатка в молекуле *N*-алкилрозанилина на *N*-алкил- или фенилнафтамин. Например, имеющий большое значение краситель Виктория голубой В (Каро и Керн, 1883) (BASF; CI 729)

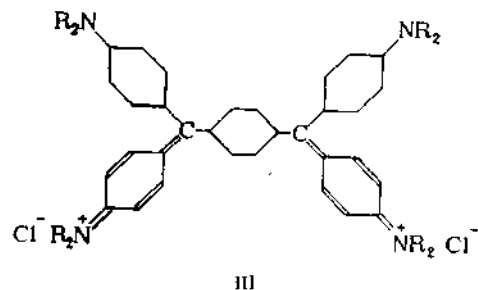


получается конденсацией гидрола Михлера с фенил- $\alpha$ -нафтамином и последующим окислением или, предпочтительно, конденсацией кетона Михлера с фенил- $\alpha$ -нафтамином в присутствии хлорокиси фосфора. Последний метод является основным способом получения таких трифенилметановых красителей. Кетон Михлера выделять необязательно; два моля диметиланилина или диэтиланилина (применяют 35%-ный избыток, который потом регенерируют) конденсируют с фосгеном в присутствии хлористого цинка в кетон, добавляют растворитель (например, толуол) и вторую стадию реакции проводят добавляя 1 моль соответствующего амина и хлорокись фосфора. Первую стадию — фосгенирование — проводят медленно, в течение нескольких дней при постепенном повышении температуры. Вторая стадия протекает быстро и заканчивается после нескольких минут нагревания с хлорокисью фосфора при 100°. После частичной нейтрализации едким натром отгоняют толуол; краситель выделяется в виде смолы, из которой примеси удаляют обработкой ксилолом, а дальнейшую очистку проводят растворением в соляной кислоте и высаливанием. Краситель вновь выделяется в виде влажной смолы, которую сушат и измельчают в порошок.<sup>2</sup>

Краситель Виктория голубой R (Ву; CI 728) является аналогом Виктория голубого В, полученным из этил- $\alpha$ -нафтамина, а Виктория голубой 4R (BASF; CI 690) является производным фенилметил- $\alpha$ -нафтамина. Виктория чисто голубой ВО (IG) получается из «этилкетона» и этил- $\alpha$ -нафтамина.<sup>2</sup> Хотя красители типа Виктория голубого обладают малой светопрочностью, они широко используются в ситцепечатании и в крашении шерсти и шелка из-за красоты их оттенков (от небесно-голубого до синего). На шерсти получают окраски, обладающие хорошей прочностью к валке и запариванию.

<sup>35</sup> FIAT 1313, III.

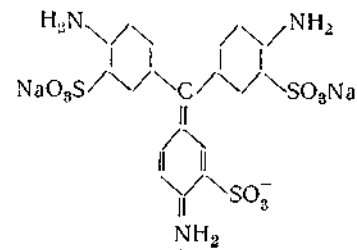
По данным фирмы IG темно-синие и темно-зеленые красители получают при конденсации ароматических полиальдегидов (например, терефталсвого альдегида) или соединений, реагирующих аналогично ароматическим диальдегидам (например,  $\omega, \omega, \omega', \omega'$ -тетрахлор-*n*-ксилола) с вторичными или третичными ароматическими аминами, и последующем окислении лейко соединений в присутствии минеральных кислот.<sup>36</sup> Такие глубокие тона до сих пор не были получены у основных красителей трифенилметанового ряда. С другой стороны, установлено, что при конденсации терефталохлорида с диметил- или диэтиланилином получают бис-трифенилметановые красители (III) с несколько более желтым оттенком, чем Малахитовый зеленый.<sup>37</sup>



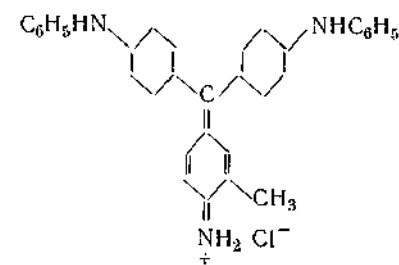
Фенилированные розанилины, упоминаемые в дальнейшем, не представляют промышленного интереса как основные красители, но их сульфокислоты являются ценными кислотными красителями. В связи с этим интересную реакцию представляет конденсация Парарозанилина с 1-хлор-2,4-динитробензолом в 4,4'-диамино-2'',4''-динитрофенилфуксонимин.<sup>38</sup> При восстановлении нитрогруппы получается прочный фиолетовый краситель для шерсти, шелка или для хлопка по таниновой протраве.

### КИСЛОТНЫЕ КРАСИТЕЛИ ГРУППЫ ФУКСИНА

Кислотные красители могут быть получены из Фуксина действием олеума до полного растворения продукта в воде. При этом получается смесь ди- и трисульфокислот, именуемая Фуксином кислотным; так как Фуксин представляет собой смесь гомологов, основной составной частью которой является трисульфокислота Розанилина, то такой же смесью гомологов является и Фуксин кислотный.



Фуксин кислотный



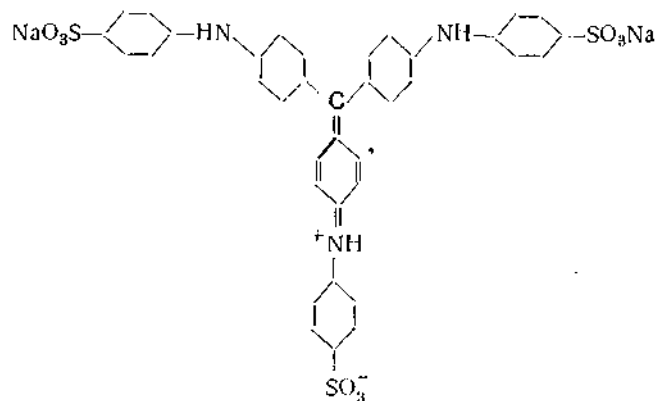
Спиртовой голубой

Сульфокислоты фенилированных розанилинов, являющиеся давно известными красителями (Голубой Никольсона, Растворимый голубой, Водяной голубой, Щелочной голубой; CI 703—707), широко применяются до сих пор. Фенилированные розанилины получают нагреванием солей Розанилина с анилином. Монофенилированный Розанилин — красно-фиолетовый, дифенилированный — сине-фиолетовый, трифенилированный — синий. Анилиновый синий, или Спиртовой голубой (CI 689), получается нагреванием Фуксина с анилином в присутствии небольших количеств бензойной кислоты и является в основном дифенильным производным; *o*-толуидиновый остаток не претерпевает *N*-фенилирования. Так, Фуксин по-прежнему не фенилируется этим методом, в то время как Парарозанилин легко дает трифенильное производное. Красноватый или синеватый оттенок фенилированных розанилинов зависит от степени их фенилирования и от применения анилина или *o*-толуидина, который дает более красный оттенок. Фенилированные розанилины растворимы в спирте и одно время применялись для изготовления спиртовых лаков. Теперь они получают только в качестве промежуточных продуктов, из которых сульфированием готовят кислотные красители. При сульфировании образуются легко растворимые моно-, ди- и трисульфокислоты. По-видимому, сульфогруппы вступают в новые бензольные кольца, введенные при фенилировании, поскольку сами розанилины сульфуются с трудом. При нагревании Анилинового синего с концентрированной серной кислотой до получения продукта, растворимого в содовом растворе, образуется моносульфокислота — Щелочной голубой (CI 704). Щелочной голубой красит шерсть из щелочной ванны; бесцветный карбинол адсорбируется на волокне, а окраска проявляется при последующем воздействии слабой кислоты. Если продолжать сульфирование до образования водорастворимого продукта, получается трисульфокислота — Растворимый голубой (CI 705). Этот краситель применяется для крашения шерсти и для подсинивания бумаги и отбеливания хлопчатобумажных тканей. Растворимый небесно-голубой (Зандмейер, 1892) (Gu; CI 706) является однородной трисульфокислотой трифенилпарарозанилина, получающейся при конденсации дифениламин-4-сульфокислоты с дисульфокислотой соответствующего бенз-

<sup>36</sup> Англ. пат. 432204.

<sup>37</sup> Bogert, Nisson, Proc. Natl. Acad. Sci. 10, 421 (1924).

<sup>38</sup> Порай-Кошиц, Мандельштам, ЖОХ 4, 842 (1934)



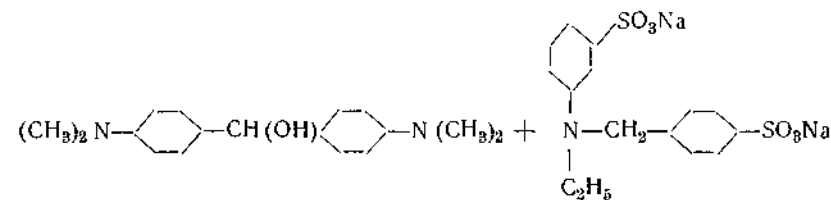
Растворимый небесно-голубой

гидрола. Чернильные голубые<sup>10</sup> также являются сульфокислотами фенилированных розанилинов. Продукты сульфирования обрабатывают известью, растворимые кальциевые соли разлагают серной кислотой и свободные сульфокислоты смешивают с сульфатом натрия. Рефлекс голубой AG (IG) получается при нагревании Парарозанилина (460 ч.), анилина (2400 ч.) и бензойной кислоты (8,5 ч.) в течение 1 часа при 180—182°. Избыточный анилин отгоняют в вакууме, а остаток сульфировать пятикратным по весу количеством концентрированной серной кислоты при 25° до получения продукта, растворимого в горячем 3%-ном аммиаке.<sup>2</sup> Другие марки Рефлекс голубого, как-то: AGG; B; 2G; 8G; K; 8K; RB и ТВК (IG), получают из Парарозанилина, варьируя количество вводимого анилина при фенилировании, условия сульфирования и применяя *o*-толуидин или *m*-толуидин вместо анилина.<sup>10, 28</sup> Рефлекс голубой и Рефлекс фиолетовый А используются для типографских красок.

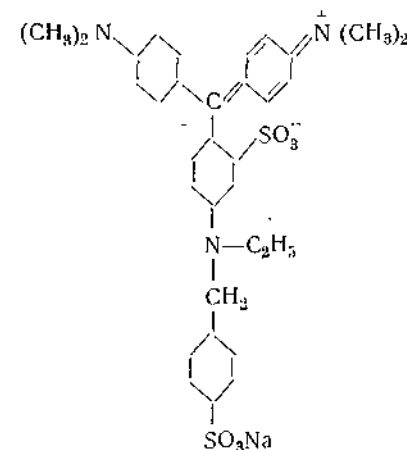
Фенилированные розанилины могут быть получены нагреванием диаминотрифенилметана, в третьем бензольном кольце которого в *пара*-положении к центральному атому углерода находится атом хлора, с ариламином (например, с *n*-фенетидином). Если диаминотрифенилметаны приготовлены из *m*-2-ксилидина, то кислотные красители, полученные сульфированием производных *N*-фенилрозанилина, красят в чистые очень светопрочные цвета.<sup>39</sup>

Сульфирование Метилового фиолетового или Кристаллического фиолетового протекает неудовлетворительно. Поэтому для получения кислотных фиолетовых красителей обычно применяют способ введения бензильных групп. Сульфогруппы могут содержаться в бензилирующем агенте или бензилрозанилин может подвергаться последующему сульфированию. Очевидное преимущество первого способа заключается в том, что число и положение сульфогруппы пред-

определено. Этот способ используется для получения Кислотного прочно-фиолетового 10В (Хассенкамп, 1891) (By; CI 696) и ряда широко применяемых красителей.



1. Конденсация  
2. Окисление



Кислотный прочно-фиолетовый 10В

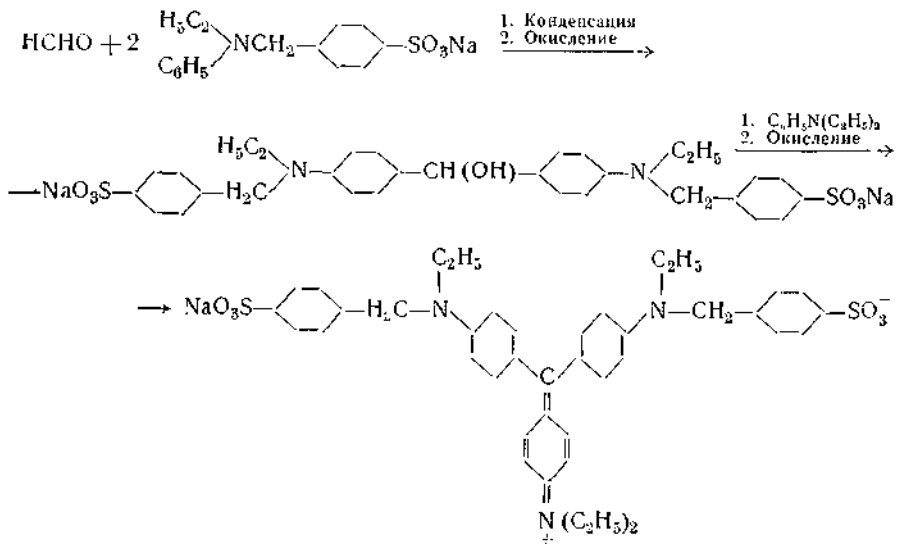
Кислотный фиолетовый BW (IG) получается из гидрола Михлера и бензилалилдисульфокислоты, приготовляемой сульфированием *N*-бензилортаниловой кислоты.<sup>10</sup>

Синтез Кислотного фиолетового 6В (Зандмейер, 1890) (Gy; CI 698) (Формил фиолетовый S 4В, С) является примером процесса, когда сульфогруппы вводятся в краситель с помощью бензигдрола, в молекуле которого имеются соответствующие сульфобензильные группы.

Яркий голубой для шерсти FFR (By, 1900) получается конденсацией *n*-диэтиламинобензальдегида с двумя молями *N*-этил-*N*-*n*-сульфобензил-*m*-толуидина. Аналогичный краситель, Голубой для шерсти 5В (IG), получается из 2-хлор-4-диэтиламинобензальдегида

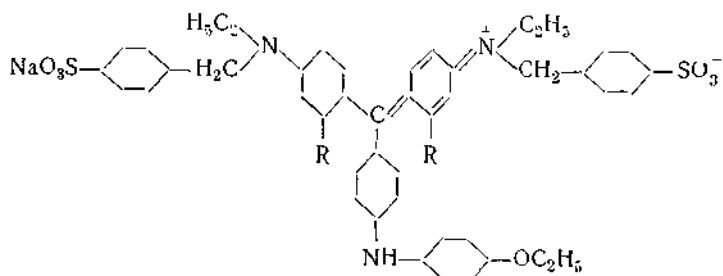
<sup>39</sup> IG, англ. пат. 520968.

и двух молей *N*-этил-*N*-*n*-сульфобензиланилина.<sup>40</sup> Эти красители обладают очень малой прочностью к свету.

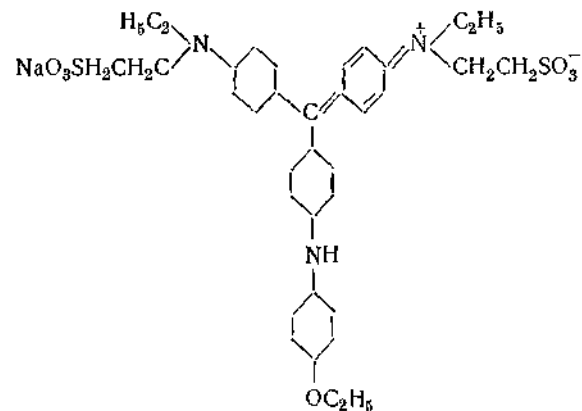


Кислотный фиолетовый 6В

Новыми марками красителей этого типа, рекомендуемыми фирмой IG, являются Яркий индоцианиновый 6В (1927) и G (1928) (ST Erg. I 775a). Последний краситель более прочен к щелочам.

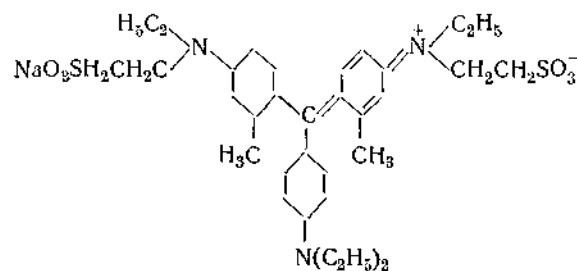
Яркий индоцианиновый 6В и G  
(R=H в 6В, CH<sub>3</sub> в G)

Замена сульфобензильных групп в Ярком индоцианиновом 6В сульфэтильными группами дает краситель Ярко-голубой для шерсти FFRL экстра.<sup>28</sup>



Ярко-голубой для шерсти FFRL экстра

Кислотный ярко-голубой R экстра является другим красителем, в котором сульфогруппы соединены с алифатическими атомами углерода.<sup>10</sup> Он получается конденсацией *n*-диэтиламинобензальдегида с двумя молями этил-*m*-толилтаурина и окислением лейкосоединения бихроматом, щавелевой кислотой и серной кислотой. Другим путем введения сульфогруппы в боковую цепь является применение таких промежуточных соединений, как β-сульфо-α-фенилэтил-*o*-толуидин, который получается присоединением к стиrolу хлорсульфоновой кислоты и конденсацией полученного продукта с *o*-толуидином.

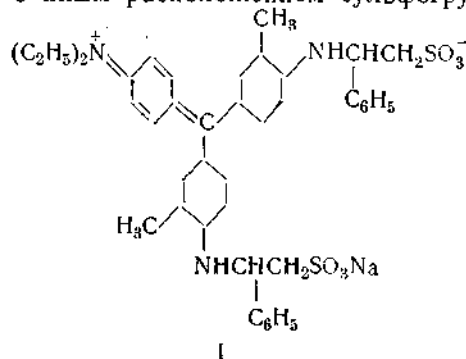


Кислотный ярко-голубой R экстра

<sup>40</sup> Fierz-David, Künstliche Organische Farbstoffe, Ergänzungsband, Berlin, 1935.



Обычные реакции с *n*-диэтиламинобензальдегидом дают краситель I, очень похожий по строению на красители типа Формил фиолетового, но с иным расположением сульфогрупп.<sup>41</sup>



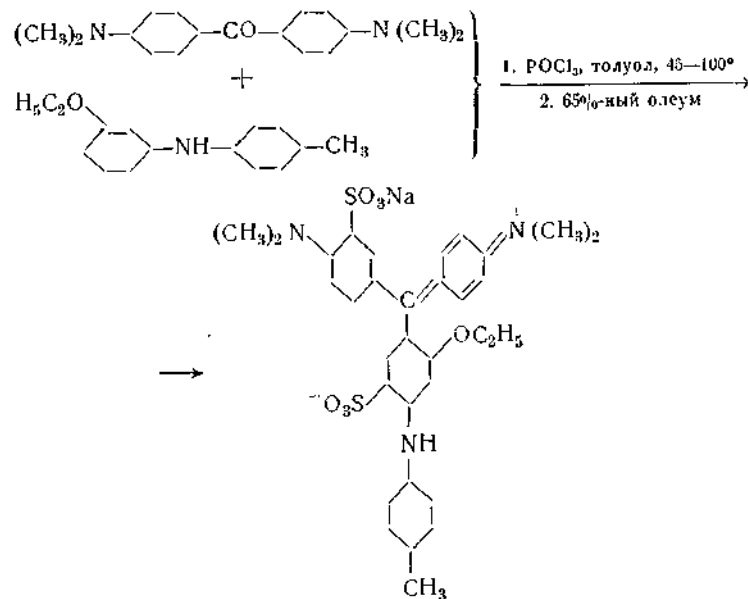
Другими промежуточными продуктами, которые могут быть использованы для синтеза красителей такого типа, являются *o*-сульфометилфенилтаурин, *o*-ксилол- $\omega, \omega'$ -дисульфокислота и  $\beta$ -сульфоэтилбензол.<sup>42</sup> Сульфоалкильные группы можно ввести в молекулы трифенилметановых красителей еще одним способом, а именно обработкой красителя, в молекуле которого имеется хотя бы одна сульфатоалкиламинная группа, сульфитом натрия при 150° под давлением. Сульфатоалкиламинная группа ( $-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ ) превращается в сульфоалкиламинную группу ( $-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ ).

В качестве исходного вещества можно брать не краситель, а полупродукт, например лейкосоединение с сульфатоалкиламинной группой в молекуле, и затем переводить его в краситель.<sup>43</sup> В результате исследований, проведенных в области поверхностно активных веществ, предложены к использованию производные глицерина (например,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) и многочисленные другие промежуточные продукты подобного типа.<sup>44</sup> Эти же способы могут быть применены для получения хромирующихся красителей, производных фуксона, которые описаны ниже.<sup>45</sup>

Кислотный фиолетовый 6BN (Мюллер, 1891) (BASF; CI 717)—старый, но до сих пор не потерявший своего значения краситель. Он является производным дифениламина и в его молекуле нет бензильных групп. Получают его сульфированием продукта конденсации кетона Михлера и 3-этокси-4'-метилдифениламина.<sup>2</sup>

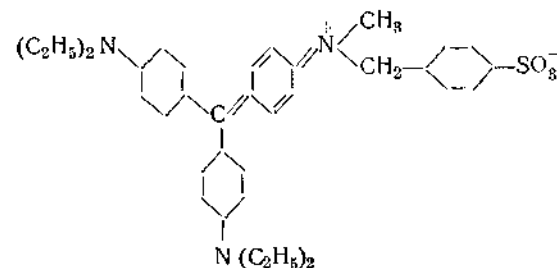
Щелочной фиолетовый 6B (BASF; CI 700), также являющийся производным дифениламина, получается аналогично конденсацией

«этилкетона» с *N*-метилдифениламином и последующим сульфированием.



Кислотный фиолетовый 6BN

Положение сульфогрупп в молекулах этих красителей не установлено. В молекулах Щелочного фиолетового 4BN и 3R имеются бензильные группы, но эти красители получают сульфированием уже готового красителя. Для Щелочного фиолетового 3R промежуточными продуктами являются кетон Михлера и *N*-бензил-*o*-толуидин, которые подвергаются обычной конденсации в присутствии хлорокиси фосфора, а продукт конденсации сульфруется 30%-ным олеумом.<sup>2</sup>



Щелочной фиолетовый 4BN

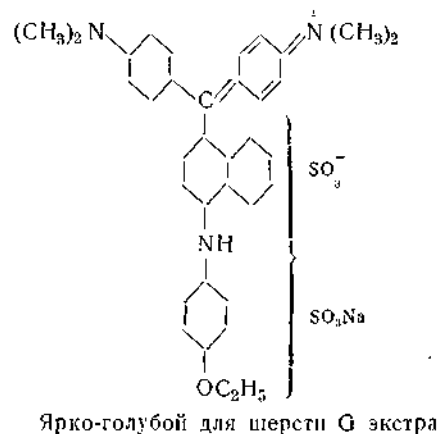
<sup>41</sup> IG, англ. пат. 469443.

<sup>42</sup> IG, англ. пат. 447067.

<sup>43</sup> IG, англ. пат. 420307.

<sup>44</sup> IG, герм. пат., Ант. 1, 46110.

<sup>45</sup> IG, англ. пат. 472407.



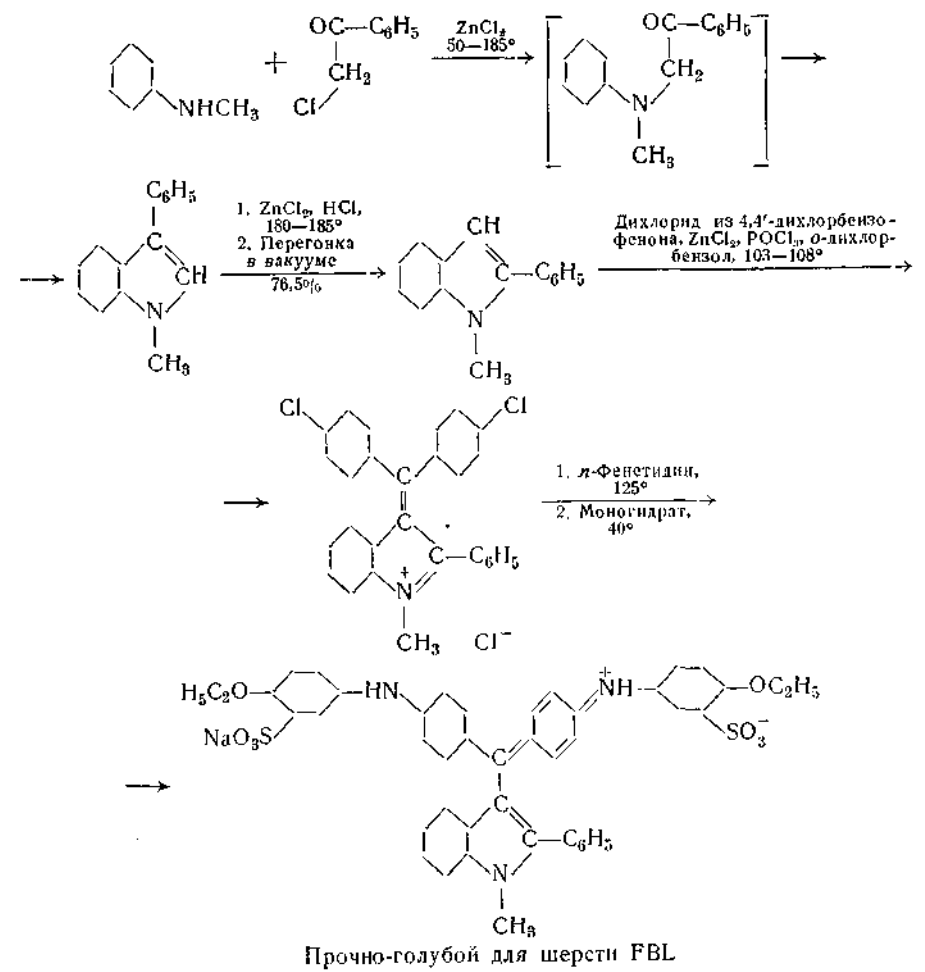
Ярко-голубой для шерсти G экстра (IG) и Голубой для шерсти N экстра (IG) получают сульфированием основного красителя, образующегося при конденсации кетона Михлера с *n*-этоксифенил- $\alpha$ -нафтиламинном. *n*-Толлил- $\alpha$ -нафтиламиновым аналогом является Голубой для шерсти R экстра (IG). Голубой для шерсти G экстра (IG) получают сульфированием основного красителя, образующегося из кетона Михлера и 1,2'-динафтиламина.<sup>2,10</sup> Цианол голубой для шелка B (IG) приготавливают окислением двуокисью марганца в серной кислоте смеси 4,4'-бис-диэтиламинодифенилметана и 1-нафтиламино-2,4,7-трисульфокислоты.<sup>11</sup>

**Производные индола.** Прочно-голубой для шерсти FBL (IG) — интересный триарилметановый краситель, в молекуле которого одним арильным радикалом является 1-метил-2-фенилиндол, получаемый из монометиламина и  $\omega$ -хлорацетофенона. Метод получения этого красителя отличается от обычно принятого для трифенилметановых красителей. Вместо *N*-замещенных диаминобензофенона или бензгидрола для конденсации с индолом используют дихлорид из дихлорбензофенона и затем замещают атомы хлора ариламиногруппами. Аналогичный краситель Прочно-голубой для шерсти FGL (IG) получается из малодоступного 1-изобутил-2-(*n*-хлорфенил)-4,6-диметилиндола и поэтому не изготавливается.<sup>2,11</sup> Заменяя атомы хлора в молекуле красителей такого рода на соответствующие ариламиногруппы, можно получить зеленые и фиолетовые красители.<sup>46</sup> Родулин яркофиолетовый R (IG) является продуктом конденсации Аурамина G (IG) с метилиндролом.<sup>2</sup> Такие производные индола обладают хорошей прочностью к свету. В другом синтезе таких красителей исходят из замещенной бензойной кислоты или индол-3-кар-

<sup>46</sup> Groves and IG, англ. пат. 496580; 496657.

СХЕМА 2

Получение Прочно-голубого для шерсти FBL



бонной кислоты.<sup>47</sup> Так, 4-этокси-N-метилдифениламин-4'-карбоновую кислоту конденсируют с двумя молями одного или двух разных индолов. Продукты их сульфирования представляют собой очень светопрочные голубые кислотные красители. Примером может служить Прочно-голубой для шерсти 1736 (IG), для которого используют два моля 1,2-диметилиндола.<sup>2,47</sup> С таким же успехом вместо обычных индолов могут быть использованы *N*-этилкарбазол и *N*-цианэтилкарбазол. Исходя из 2-фенил-*N*-

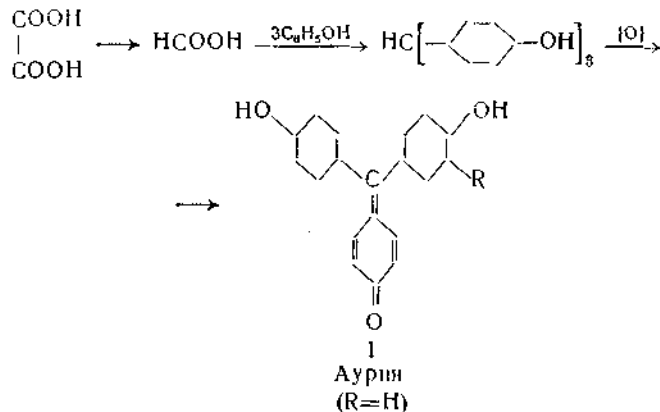
<sup>47</sup> IG, англ. пат. 506679.

метилиндол-3-карбоновой кислоты, получают трииндолилметановые красители. Другие примеры производных индолила и методы их получения описаны в патентах фирмы IG.<sup>48</sup>

### КРАСИТЕЛИ ГРУППЫ РОЗОЛОВОЙ КИСЛОТЫ

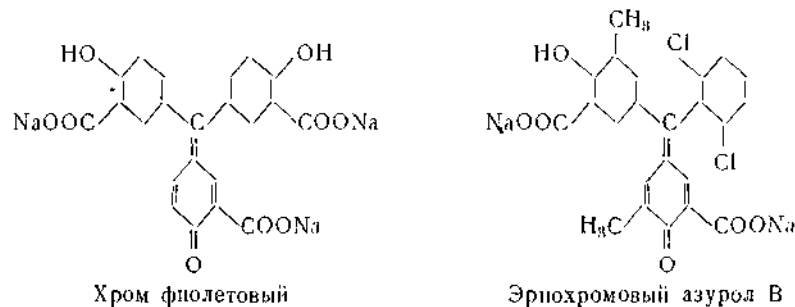
Розоловая кислота, или Аурин (CI 724), — один из самых старых красителей — был получен окислением технического фенола. Таким образом, он является фенольным аналогом Фуксина и по существу представляет собой смесь двух гомологов, с преобладающим содержанием производного *o*-крезола (I; R = CH<sub>3</sub>).

Метановый атом углерода трифенилметанового красителя образуется из *p*-крезола, присутствующего в техническом феноле. Однородный продукт, называемый иногда Аурином или Кораллином, в отличие от высшего его гомолога — Розоловой кислоты, получается нагреванием смеси фенола, щавелевой и концентрированной серной



кислот. Розоловая кислота и Аурин — красители красного цвета, растворимые в спирте; одно время они применялись для подкраски лаков и глазурей, а лаки, подвеченные Ализариновым красным, — для набивки обоев; однако эти красители токсичны и поэтому заменены лучшими красителями. Теперь они представляют интерес только как индикаторы в алкалиметрии. Получение и превращения оксифуксона (бензауринна) и оксиметоксифуксона недавно исследованы Иоффе.<sup>49</sup> Из красителей этого ряда промышленный интерес представляют производные салициловой кислоты. Хром фиолетовый (Зандмейер, 1889) (Gu; CI 727) получается нагреванием салициловой кислоты и формальдегида в присутствии концентрированной

серной кислоты и небольших количеств нитрита натрия в качестве окислителя. Это ценный хромирующий краситель для набивки ситца, хотя его красновато-фиолетовый оттенок непрочен к свету. Более прочен Хром гранат В (Алиос и Бодмер, 1921) (DH; ST 847), в молекуле которого имеются два остатка амида салициловой кислоты вместо двух остатков салициловой кислоты.



Аналогичные красители, только с двумя остатками салициловой кислоты в молекуле, получающиеся конденсацией двух молей производного салициловой кислоты с одним моле производного бензальдегида, применяются как хромирующие красители для шерсти. Так, Эриохромовый азурол В (Концетти, 1906) (Gu; CI 720), получающийся окислением продукта конденсации 2,6-дихлорбензальдегида с *o*-крезотиновой кислотой, красит шерсть в цвет бордо, который при хромировании переходит в чистый синий. Эриохромовый цианин R (Gu; CI 722), получающийся аналогично из *o*-крезотиновой кислоты и бензальдегид-*o*-сульфокислоты, дает после хромирования фиолетово-синие оттенки. Хромовый комплекс, получающийся при нагревании Эриохромового азурола В с хромово-аммониевой солью салициловой кислоты красит в синий цвет как животное, так и растительное волокно.<sup>50</sup>

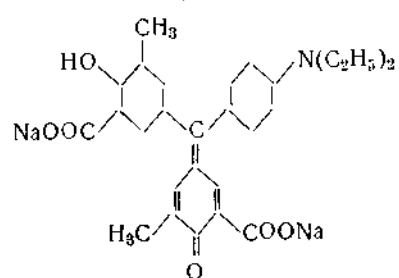
К этой группе относятся некоторые Хромоксановые красители (IG), являющиеся кислотными протравными красителями и проявляющиеся при хромировании.<sup>10,28</sup> Хромоксановый ярко-фиолетовый RE получают конденсацией *n*-диэтиламинобензальдегида с двумя молями *o*-крезотиновой кислоты в присутствии серной кислоты и окислением лейкосоединения азотистой кислотой. Для получения Хромоксанового синего R *o*-крезотиновую кислоту сперва конденсируют с формальдегидом до дифенилметанового производного, окисляют до гидрола и конденсируют с R-солью, после чего лейкосоединение окисляют в краситель. Обе конденсации проводятся с помощью серной кислоты, а оба окисления — с помощью нитрита натрия. Эти реакции проводятся последовательно без выделения промежуточных продуктов. При использовании того же ряда реакций, но введе-

<sup>48</sup> IG, англ. пат. 417014; 428468; 438426; 438437; 439815; 451937.

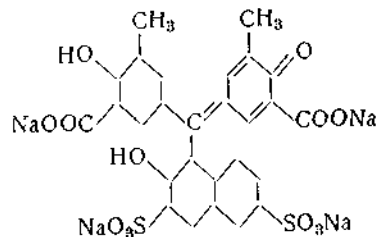
<sup>49</sup> Иоффе, ЖОХ 17, 1359; 1688 (1947); 20, 158 (1950).

<sup>50</sup> Geigy, англ. пат. 560787.

нием 1-фенил-3-метил-5-пиразолона вместо R-соли получают Хромоксановый коричневый 5R.<sup>10</sup>

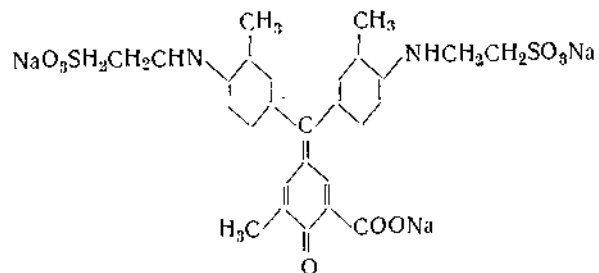


Хромоксановый ярко-фиолетовый RE

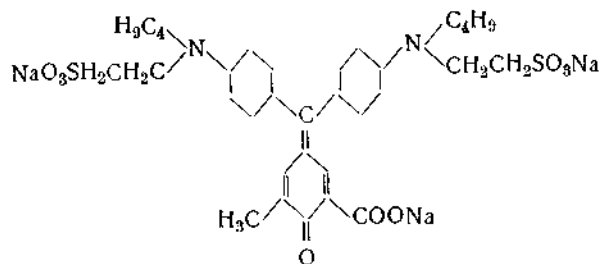


Хромоксановый синий R

В молекулу Хромоксанового ярко-фиолетового 5R, Хромоксанового ярко-фиолетового BR и Метахромового фиолетового 2R входит только один остаток крезотиновой кислоты.<sup>10</sup> Первый из этих красителей получают конденсацией 5-альдегидкрезотиновой кислоты с *o*-толил-таурином. Краситель поступает в продажу в виде лейкосоединения, которое наносится на волокно и проявляется хромированием.



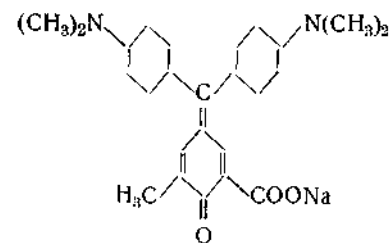
Хромоксановый ярко-фиолетовый 5R



Хромоксановый ярко-фиолетовый BR

Хромоксановый фиолетовый BR оказался особо пригодным для крашения одеял и купальных костюмов, так как обладает высокой прочностью к запариванию и морской воде. Метахромовый фиолетовый 2R,<sup>10</sup> который также применяется в виде лейкооснования,

получают взаимодействием диметиланилина, солянокислого *p*-нитрозодиметиланилина и формальдегида. Полученный продукт затем конденсируют с *o*-крезотиновой кислотой в присутствии серной кислоты. Прочность к свету этого красителя 3,4, а прочность к валке 4.



Метахромовый фиолетовый 2R

Если при получении красителей этого типа применяется вместо крезотиновой салициловая кислота, то после хромирования оттенок изменяется значительно меньше.<sup>51</sup> При конденсации 4'-хлор-3-окси-4-карбокситолуенона с  $\alpha$ -ариллиндролом и замене атома хлора первичной или вторичной ариламиногруппой получают красители, дающие после хромирования зеленые оттенки.<sup>52</sup> Для синтеза хромирующихся красителей в качестве нового промежуточного продукта применяют 4-окси-5-карбокситолуальдегид-2-сульфокислоту, которую конденсируют с двумя молями вторичного или третичного ароматического амина. Получающиеся триарилметаны окисляют в красители, которые дают на шерсти или шелке зеленые оттенки, переходящие в синие после хромирования.<sup>53</sup> Получены красители из *p*-хлорбензальдегида и двух молей *m*-крезотиновой кислоты с последующей заменой атома хлора остатком ариламина; они красят шерсть после хромирования в яркие синие цвета.<sup>54</sup> Предложено использование производных оксинафтойной кислоты (например, 7-сульфо-1-окси-2-нафтойной кислоты).<sup>55</sup> Протравной краситель, не содержащий остатка *o*-оксикарбоновой кислоты в молекуле, получают конденсацией протокатехового альдегида с двумя молями  $\beta$ -сульфоэтил-*o*-толуидина; краситель может быть использован в виде хромового комплекса.<sup>55</sup> Заявлены триарилметановые красители, производные 8-оксихинолина; например лейкосоединение, получающееся конденсацией двух молей 8-оксихинолина с одним молем 4-диметиламино-2-сульфобензальдегида, переходит после хромирования в зеленый краситель, дающий на шерсти окраски, прочные к стирке и валке.<sup>56</sup> Для того чтобы улучшить растворимость

<sup>51</sup> IG, англ. пат. 514450.

<sup>52</sup> IG, англ. пат. 514531.

<sup>53</sup> IG, англ. пат. 505560.

<sup>54</sup> IG, англ. пат. 497030.

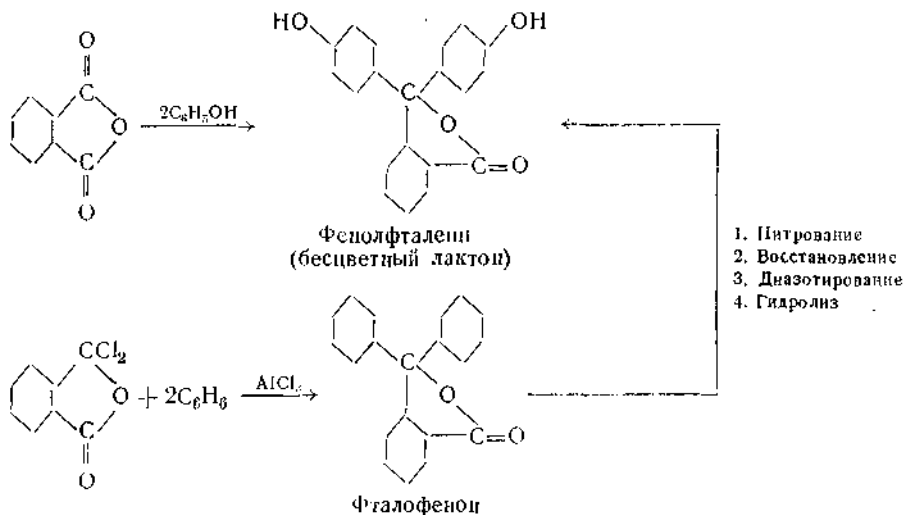
<sup>55</sup> IG, англ. пат. 471686.

<sup>56</sup> Герм. пат., Апп., I, 50423.

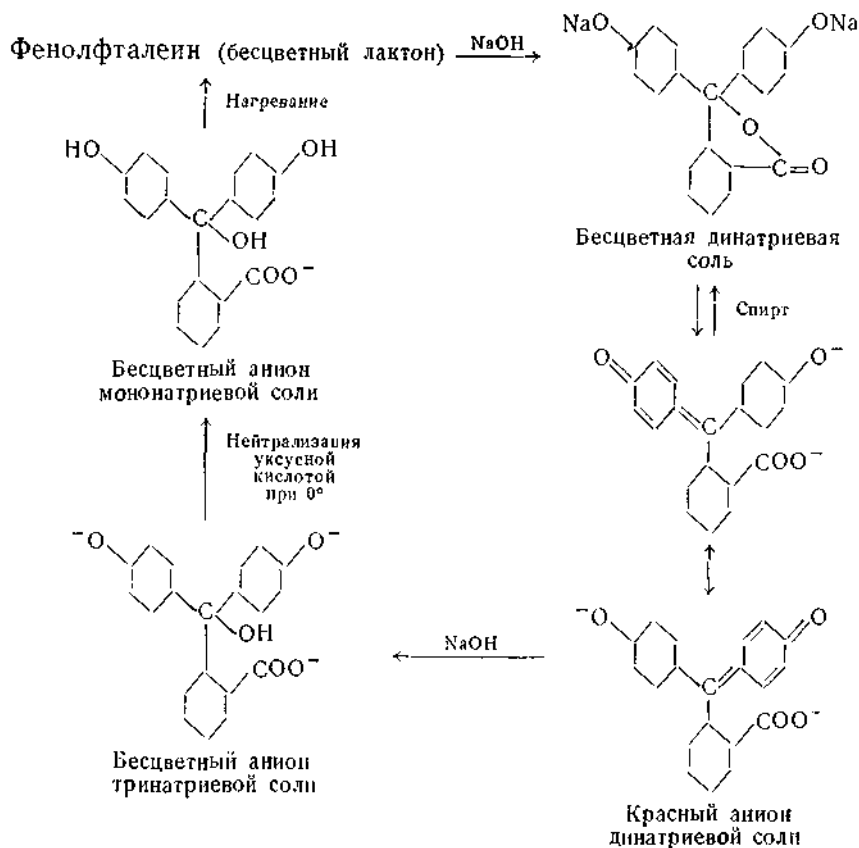
хромовых соединений триарилметановых красителей в воде их следует обработать сильной кислотой в органическом растворителе.<sup>57</sup> Фиолетово-синие триарилметановые красители, пригодные для изготовления лаковых пигментов, получают окислением смеси *o*-фенил-*N,N*-диметиланилино- (*o*-диметиламинодифенила) с фенолом.<sup>58</sup> Производные фуксона с гидроксильной и алкоксильной группами в молекуле (например, соединения, получающиеся конденсацией ванилина с двумя молями гваякола и последующим окислением) обладают хемотерапевтическими свойствами; по имеющимся данным некоторые из них являются действительными средствами для лечения некоторых форм туберкулеза.<sup>59</sup>

### ФТАЛЕНЫ

Индикатор Фенолфталеин (BASF 1871; CI 764), получающийся нагреванием фенола с фталевым ангидридом в присутствии серной кислоты или хлористого цинка, является производным трифенилметана. Структурно он близок также Флуоресцеину и другим фталенам. Побочным продуктом в фенолфталеиновом плаве является флуоран, родоначальное вещество Флуоресцеинов и Родаминов (см. гл. XXIV). Байер доказал строение фенолфталеина и его связь с трифенилметаном синтезом трифенилметана и фенолфталеина из фталевого ангидрида через *асимм.* хлористый фталил и фталофеноны.<sup>60</sup> *n*-Положения двух гидроксильных групп доказаны переводом



Фенолфталеина в *n,n''*-диоксифенофенон. Если к бесцветному спиртовому раствору Фенолфталеина добавить щелочь, то при pH 8,4 он окрашивается в интенсивный красный цвет. Эта окраска исчезает при добавлении избытка щелочи или большого избытка спирта. Указанное обесцвечивание объясняется наличием резонанса иона



динатриевой соли и отсутствием такого зрительно обнаруживаемого резонанса в неионизированном спиртовом растворе динатриевой соли и в ионах тринатриевой и мононатриевой солей. Полярграфические свойства Фенолфталеина изучены Кольтофом и Лемике.<sup>61</sup>

Фенолфталеин — мягко действующее, не имеющее вкуса слабительное, которое широко используется как составная часть при изготовлении слабительных. Желтая разновидность Фенолфталеина, получаемая по методу с хлористым цинком при несколько более

<sup>57</sup> Geigy, англ. пат. 497514.

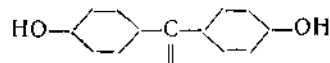
<sup>58</sup> General Printing Ink, Corp., англ. пат. 614391.

<sup>59</sup> Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára, R. T., англ. пат. 485228; 485266; 502216.

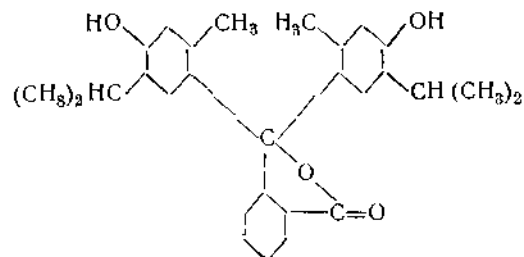
<sup>60</sup> Baeyer, Ann., 202, 36 (1880).

<sup>61</sup> Kolthoff, Lehmicke, JACS 70, 1879 (1948).

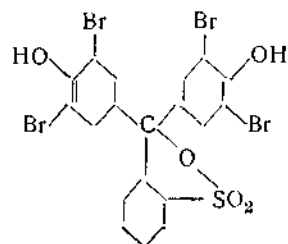
высокой температуре, при которой происходит образование смолы, обладает лучшим слабительным действием. Чем это вызывается — неизвестно, но было показано, что в желтом Фенолфталеине нет примеси  $\alpha$ - или  $\beta$ -оксиантрахинонов, которые обладают значительно меньшим слабительным действием, чем Фенолфталеин.<sup>62</sup> Слабительное действие приписывается группировке



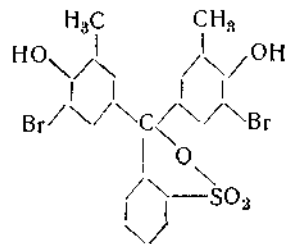
Были синтезированы и другие соединения этого типа (например, изацен — диацетат продукта конденсации фенола и изатина).<sup>63</sup> Динатриевые соли тетраиодфенолфталеина и фенолтетраиодфталеина используются для исследования желчного пузыря с помощью рентгеновских лучей. Динатриевая соль дисульфоната фенолтетрабромфталеина применяется для проверки правильности функционирования печени.



Тимолфталеин



Бромфеноловый синий



Бромкрезоловый пурпурный

Помимо Фенолфталеина в качестве индикаторов используются Крезолфталеин (из *o*-крезола), Тимолфталеин и их аналоги. Бесцветный тимолфталеин становится синим при pH 9,3—10,5. Сульфопфталеины, получающиеся конденсацией фенола с ангидридом *o*-сульфобензойной кислоты в присутствии хлористого цинка,

<sup>62</sup> Hubacher, am. pat. 1940495; 2192485; Hubacher, Doenberg, J. Am. Pharm. Assoc. 37, 261 (1948).

<sup>63</sup> Ruman и сопр., Quart. J. Pharm. Pharmacol. 7, 509 (1934); Hubacher, JACS 64, 2538 (1942).

являются обычными индикаторами, применяемыми в широком интервале pH.<sup>64</sup>

В табл. 1 приведен ряд сульфопфталеинов и значения pH, при которых происходит изменение окраски.<sup>65</sup>

ТАБЛИЦА I

## Сульфопфталеины

Индикатор	сульфопфталеин	Область pH	Изменение цвета
<i>m</i> -Крезоловый пурпурный	<i>m</i> -Крезол	0,5—2,5 7,6—9,2	Красный на желтый Желтый на пурпурный
Тимоловый синий	Тимол	1,2—2,8 8,0—9,6	Красный на желтый Желтый на синий
Ксиленовый синий	<i>n</i> -Ксиленол	1,2—2,8 8,0—9,6	Красный на желтый Желтый на синий
Бромфеноловый синий	Тетрабромфенол	3,0—4,6	Желтый на синий
Бромхлорфеноловый синий	Дихлордибромфенол	3,2—4,8	Желтый на синий
Бромкрезоловый зеленый	Тетрабром- <i>m</i> -крезол	3,8—5,4	Желтый на синий
Хлорфеноловый красный	Дихлорфенол	4,8—6,4	Желтый на красный
Бромкрезоловый пурпурный	Дибром- <i>o</i> -крезол	5,2—6,8	Желтый на пурпурный
Бромфеноловый красный	Дибромфенол	5,2—6,8	Желтый на красный
Бромтимоловый синий	Дибромтимол	6,0—7,6	Желтый на синий
Феноловый красный	Фенол	6,8—8,4	Желтый на красный
Крезоловый красный	<i>o</i> -Крезол	7,2—8,8	Желтый на красный

Скорость выделения Фенолового красного с мочой используется для проверки деятельности почек.

## ЛАКИ ОСНОВНЫХ И КИСЛОТНЫХ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ, КСАНТЕНОВЫХ И ПОДОБНЫХ ИМ КРАСИТЕЛЕЙ

Вследствие яркости основных и кислотных трифенилметановых красителей они применяются для изготовления лаков, но танниносурьмяные лаки основных красителей на окиси алюминия и бариевые лаки кислотных красителей непрочны к свету. В 1913 г. фирма BASF сделала важное открытие, что лаки фосфорновольфрамовой и фосфорномолибденовой кислот обладают большой прочностью к свету, а лаки фосфорномолибденовольфрамовой кислоты (Иммерхайзер и Ушиммер, 1923) еще прочнее и дают очень сочные оттенки. Фаналевые краски (IG) и являются такими лаками основных и кислотных трифенилметановых красителей, а также основных

<sup>64</sup> Clarke, Lubs, JACS 40, 1443 (1918), Sager, Maryott, Schooley, JACS 70, 732 (1948). (Количественное исследование стабильности сульфопфталеинов к щелочи.)

<sup>65</sup> BIOS 1661.

красителей дифенилметанового, ксантенового и подобных им классов и полученных из них кислотных красителей. Изготавливают ряд марок фаналевых красителей; они приведены в табл. II—IV. В первой части приведено название лака, а во второй — название основного красителя, из которого этот лак готовится.<sup>9, 10, 65</sup>

ТАБЛИЦА II

Название лака	Основной краситель
Синий В	Виктория чисто-голубой ВО
Голубой Бремена	Голубой особый G (Вулкан голубой Бремена N)
Желтый G	Аурамин G
Желто-зеленый G	Аурамин G (63,4 <sup>0</sup> /о); Зеленый GX (37,6 <sup>0</sup> /о)
Желто-зеленый GG	Аурамин G (81 <sup>0</sup> /о); Ярко-зеленый GX (19 <sup>0</sup> /о)
Розовый	Родамин 4 GD экстра
Красный 3В	Родамин 4GD экстра (40,2 <sup>0</sup> /о); Родамин В экстра (50,8 <sup>0</sup> /о)
Красный 6В	Родамин 3В экстра
Фиолетовый R	Метилловый фиолетовый В экстра высококонцентрированный

**Старые марки.** Лаки этих марок готовили в присутствии гидроксида алюминия взаимодействием основных красителей с комплексной кислотой, образующейся при добавлении соляной кислоты к раствору натриевых солей фосфорной, молибденовой и вольфрамовой кислот. Для получения мелкодисперсных лаков реакционную смесь обрабатывают эмульгатором FM (моноолеатом триэтанол-аминна), который обеспечивает диспергируемость лаков в масле;<sup>66</sup> такая обработка применяется также и в производстве других марок фаналевых лаков.

**Марки экстра.** Лаки, приведенные ниже, готовят осаждением основных красителей раствором, получаемым при подкислении и восстановлении раствора молибдата натрия и динатрийфосфата цинковой пылью.

ТАБЛИЦА III

Название лака	Основной краситель
Синий В экстра	Виктория чисто голубой ВО
Желто-зеленый G экстра	Основной желтый 52115 (46,5 <sup>0</sup> /о); Алмазный зеленый GX (53,5 <sup>0</sup> /о)
Зеленый G экстра	Алмазный зеленый GX
Красный 6В экстра	Родамин 3В экстра (84,5 <sup>0</sup> /о); Родамин 4GD (15,5 <sup>0</sup> /о)
Фиолетовый R экстра	Метилловый фиолетовый N синий

**Марки высшего сорта (супра).** Эти лаки готовят осаждением основных красителей раствором, получаемым при подкислении и восстановлении раствора натриевых солей фосфорной, молибденовой и вольфрамовой кислот цинковой пылью. В некоторых случаях восстановление цинком не проводят.

ТАБЛИЦА IV

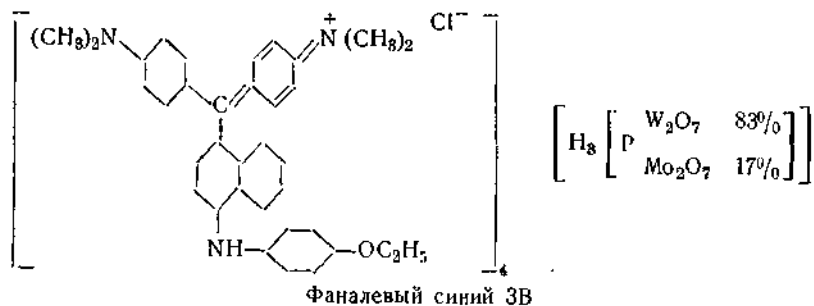
Название лака	Основной краситель
Синий В супра	Виктория чисто голубой ВО
Синий 3В супра	Церес голубой I
Синий Бремена В супра	Родулин голубой 5В
Синий Бремена G супра	Родулин голубой 5В (62 <sup>0</sup> /о); Алмазный зеленый GX (38 <sup>0</sup> /о)
Желтый G супра	Триофлавин TCN
Желто-зеленый G супра	Основной желтый 52115 (40 <sup>0</sup> /о); Алмазный зеленый GX (60 <sup>0</sup> /о)
Зеленый G супра	Алмазный зеленый GX
Розовый В супра	Родамин 4 GD экстра
Розовый G супра	Родамин 5GD экстра (93 <sup>0</sup> /о); Аурамин O (7 <sup>0</sup> /о)
Красный В супра	Астрафлюксин FF экстра
Красный 6В супра	Родамин 3В экстра (84,6 <sup>0</sup> /о); Родамин 5GD экстра (15,4 <sup>0</sup> /о)
Фиолетовый R супра	Метилловый фиолетовый N синий
Фиолетовый 3R супра	Красно-фиолетовый для Фанала

**Марки М.** Лаки этой марки получают добавлением к раствору основного красителя и сульфата меди раствора железистосинеродистого калия и сульфата натрия при 70°.

ТАБЛИЦА V

Название лака	Основной краситель
Синий RM	Этиловый фиолетовый BNOO
Розовый BM	Родамин 4GD экстра
Красный 6BM	Родамин 3В экстра (89 <sup>0</sup> /о); Родамин 4GD экстра (11 <sup>0</sup> /о)
Фиолетовый RM	Метилловый фиолетовый N синий
Фиолетовый 3RM	Триоксипутилфуксин

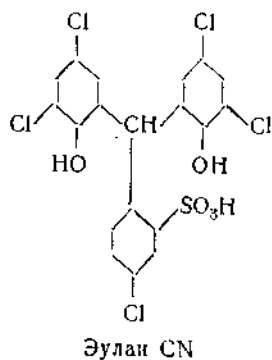
Строение фаналевых лаков не установлено. Определено примерное строение Фаналевого синего 3В супра. Этот лак готовится из Цереса голубого I, получаемого из кетона Михлера и *n*-этоксифенил- $\alpha$ -нафтиламина.



Лаки марки Фаналь L получают при сухом размоле смеси кислотного красителя, Фаналевой соли [P(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub> Na<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, 16H<sub>2</sub>O], каменной соли и декстрина.<sup>65</sup>

### СРЕДСТВА ПРОТИВ МОЛИ

Бесцветные производные трифенилметана применяются в качестве средств против моли. Например, Эулан CN (Ланок CN)<sup>67</sup>

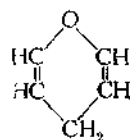


<sup>67</sup> О производстве и свойствах препаратов фирмы IG по борьбе с вредителями см. BIOS 1480.

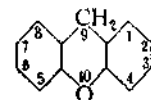
### Глава XXIV

## КСАНТЕНОВЫЕ И АКРИДИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

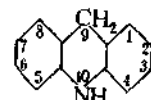
Гетероциклическая кольцевая система ксантена или дибензо-γ-пирана является внутренним ангидридом *o,o'*-диоксидифенилметана и кислородным аналогом 9,10-дигидроакридина. Сам γ-пиран еще не синтезирован, но ксантен получен при перегонке *o,o'*-диоксидифенилметана в качестве продукта разложения фенолята алюминия и при



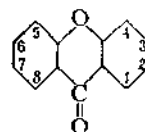
γ-Пиран



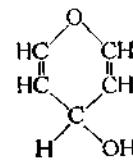
Ксантен



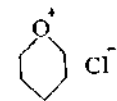
9,10-Дигидро-  
акридин



Ксантон



γ-Пиранол



Хлористый  
пирилий

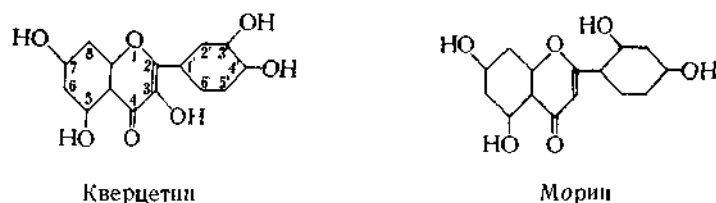
перегонке ксантона с цинковой пылью. Ксантон может быть получен несколькими способами, например нагреванием салициловой кислоты с уксусным ангидридом. Некоторые природные желтые красители являются производными ксантона.<sup>1</sup> Эйксантон, найденный в моче молочного скота, питающегося листьями манто, представляет собой 1,7-диоксиксантон, а гентизин, красящее вещество корня горечавки, является 1,7-диокси-3-метоксиксантоном.

Производные 2- и 3-фенилбензо-γ-пиранов (флавоны и изофлавоны) широко распространены в природе. Примером может служить кверцетин (3,5,7,3',4'-пентаоксифлавоны), который встречается во многих растениях. Экстракты коры чернильного дерева *Quercus*

<sup>1</sup> Mayer, *Chemie der organischen Farbstoffe*, т. II, *Natürliche organische Farbstoffe*, Berlin, 1924. См. также Perkin, Everest, *The Natural Organic Coloring Matters*, London, 1918.



*Uncaria*, содержащей кверцитрин (3-рамнозид кверцетина) коры желтого дерева, содержащей морин (3,5,7,2',4'-пентаоксифлавоны) и маклуриг (2,4,6,3',4'-пентаоксифлавоны), и персидской вишни, содержащей рамнетин и рамназин (7-метилвый и 7,3'-диметилвый эфиры кверцетина), принадлежат к природным красящим веществам группы флавоны, широко применявшимся одно время в качестве протравных красителей желтых, оранжевых и оливковых

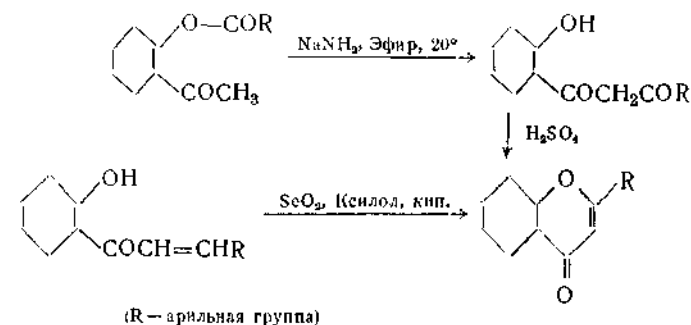


оттенков, особенно в ситцепечатании.<sup>1</sup> Эти природные красящие вещества, особенно красители коры желтого дерева, имеют теперь лишь ограниченное применение. 3-Оксифлавоны (флавонолы) по некоторым свойствам отличаются от флавонов, в молекуле которых нет гидроксильной группы в положении 3; при использовании в качестве протравных красителей они дают более глубокие оттенки, чем соответствующие флавоны; в водном щелочном растворе флавонолы быстро разлагаются кислородом воздуха.

Основным методом синтеза флавонов и флавонолов является реакция Робинсона,<sup>1</sup> при которой *o*-оксиацетофенон, например флорацетофенон или  $\omega$ -метоксифлорацетофенон, нагревается с ангидридом и натриевой солью бензойной или замещенной бензойной кислоты. После гидролиза *O*-бензоильных групп (а также *C*-бензоильной группы, которая иногда вступает в положение 3) и деметилирования, если это необходимо, получается флавоны или флавонолы. Реакция Робинсона включает превращение *o*-бензоилоксиацетофенона в *o*-оксидибензоилметан с последующей циклизацией в флавоны; дикетон может быть выделен с хорошим выходом обработкой *o*-бензоилоксиацетофенона основанием, например углекислым калием, амидом натрия или едким кали в толуоле, эфире или пиридине.<sup>2</sup> Синтез флавонов, не замещенных в положении 3, может быть осуществлен взаимодействием двуокиси селена с *o*-оксихалконом;<sup>3</sup> реакция протекает с хорошим выходом. Показано, что метод окисления фенола в гидрохинон персульфатом по Элбсу очень удобен для синтеза полиоксифлавонов и флавонолов.<sup>3</sup>

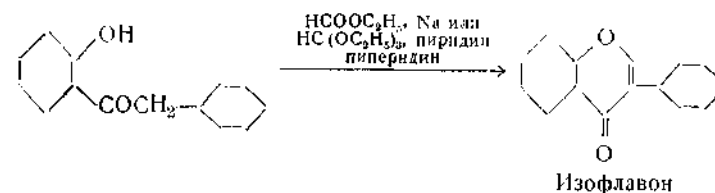
<sup>2</sup> Baker, JCS 1381 (1933); Mahal, Venkataraman, Current Sci. (India) 2, 214 (1933); Wheeler и сопр. JCS 340 (1950) и сл.

<sup>3</sup> Rao, Seshadri, Proc. Indian Acad. Sci. 25 A, 417 (1947) и сл.



Рутин, 3-рутинозид кверцетина, встречающийся в различных растениях, обладает активностью витамина P, т. е. регулирует хрупкость капилляров и их проницаемость (Сент-Гюрги, 1936). Подобным же действием обладает гесперидин, 7-рутинозид 5,7,3'-триокси-4'-метоксифлавонона, являющийся флаваноном, или производным 2,3-дигидрофлавоны.

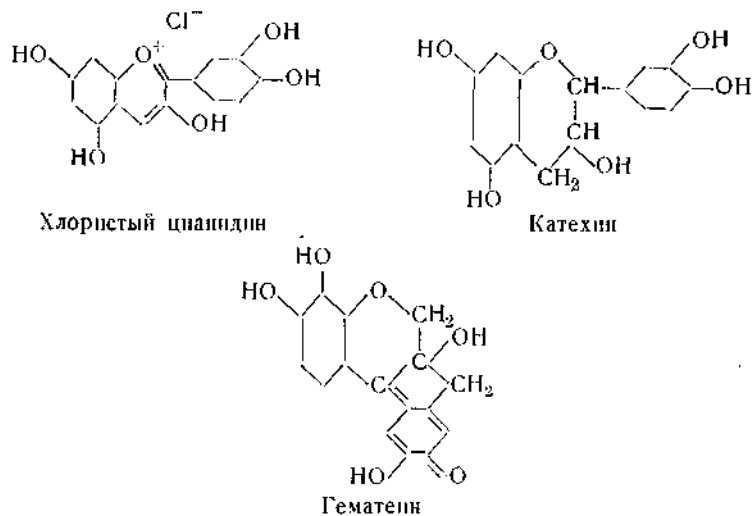
Общим методом синтеза изофлавонов, у которых красящие свойства слабее выражены, чем у флавонов и флавонолов, служит взаимодействие *o*-оксибензилкетона с этилформиатом и пиперидином, или с этилортоформиатом, пиридином и пиперидином.<sup>4</sup>



Из изофлавонов, встречающихся в природе, можно назвать прунетин (5,4'-диокси-7-метоксиизофлавоны) и сантал, в молекуле которого имеется еще одна гидроксильная группа в положении 3'.

$\gamma$ -Пирановое кольцо в виде солей пирилия (оксониевые соли карбинольного основания —  $\gamma$ -пиранола) входят в состав молекул антоцианинов — красных, фиолетовых и голубых красящих веществ цветов и плодов. Примером может служить хлористый цианидин; 3,5-диглюкозид — цианин является красящим веществом красной розы и василька. Антоцианины (агликоны — антоцианидины) способны красить по протраве, но как красители не представляют никакой ценности, так как нестойки к воде и щелочи; при этом происходит характерное изменение цвета, которое можно использовать для определения непрерывного изменения pH водного раствора (Г. М. и Р. Робинсон).<sup>1</sup>  $\gamma$ -Пираны восстанавливаются до  $\gamma$ -пиранолов алюмогидридом лития, а последующая обработка кислотой

<sup>4</sup> Sathe, Venkataraman, Current Sci. (India) 18, 373 (1949); Iyer, Shah, Venkataraman, ibid. 404.



получается нагреванием водного раствора кашу с минеральной кислотой. Найдено, что катехин обладает высокой активностью витамина Р (Лаволлай, 1943).

Экстракт древесины сандала (*Haematoxylon campechtanum*) является природным красящим веществом, которое до сих пор широко применяется для крашения шелка, шерсти и льна и в меньшей степени для набивки ситца. Он дает сочные глубокие черные окраски по железным и медным протравам. Шелк, выкрашенный Сандаловым черным, приобретает характерную фактуру в связи с набуханием и утяжелением волокна при обычно применяемом сложном процессе крашения по протраве. В древесине сандала содержится также красное красящее вещество, гематеин, в виде бесцветного дигидропроизводного гематоксилина.<sup>1</sup> В молекулах аналогичных красящих веществ бразильского дерева (одного из видов «растворимого красного дерева») — бразилеина и бразилина нет гидроксильной группы в положении 8.<sup>1</sup>

### КСАНТЕНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Первыми синтетическими ксантеновыми красящими веществами были фталенины (Ву, 1871), а именно Флуоресцеин, Галлеин и Церулеин, полученные конденсацией фталевого ангидрида с резорцином, пирогаллолом или галловой кислотой. Фталениновые красители получили техническое применение несколькими годами позже, когда был разработан метод производства фталевого ангидрида из нафталина. Получаемые из *m*-алкиламинофенолов Родамины и Пиронины, являющиеся основными красителями ксантеновой группы, были открыты в 1887—1891 гг. (Черезол; Кан и Майерт; Бендер). Благодаря яркости и красоте оттенков некоторые из давно полученных Родаминов остаются, несмотря на их малую прочность, одними из наиболее ценных красителей для ситцепечатания.<sup>6</sup>

**Классификация и основные свойства.** Ксантеновые красители можно разделить на две основные группы: 1) производные дифенилметана, называемые Пиронинами, и 2) производные трифенилметана, состоящие главным образом из фталенинов, получаемых конденсацией фталевого ангидрида; но к ним же относится небольшая группа производных 9-фенилксантена (иногда называемых Розаминами), получаемых из замещенных бензальдегидов. Фталенины можно разделить далее на а) Флуоресцеины, в молекулу которых входят гидроксильные группы, б) Родамины с алкиламино- или ариламиногруппами в молекуле и в) красители смешанных типов с гидроксильными и аминогруппами в молекуле.

Структурно ксантеновые красители являются резонансными гибридами аммониевых и карбониевых структур, условно изобра-

приводит к образованию солей пирилия. Таким путем кверцетин может быть превращен в хлористый цианидин.<sup>5</sup> Для синтеза антоцианидинов и антоцианинов широко применяется конденсация салицилового альдегида с  $\omega$ -оксиацетофеноном в присутствии хлористого водорода (Робинсон).<sup>1</sup>

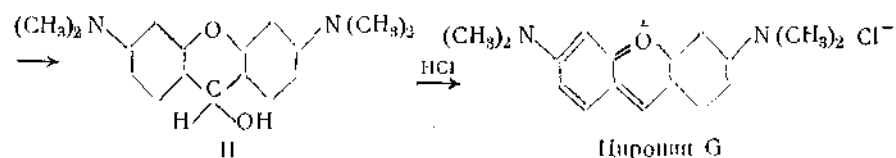
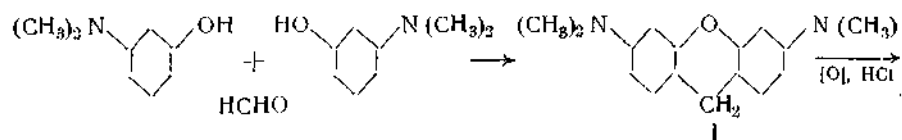
Катехин содержится в красной сердцевине дерева *Acacia catechu*, плодах *Areca catechu*, листьях и ветвях *Uncaria gambier* и ряде других растений. Это бесцветное, растворимое в воде вещество, которое красит в коричневые тона (кашу, или катеху коричневый) в соединении с сернистой медью и двуххромовокислым натрием. Катеху, или кашу — высушенный водный экстракт, применяемый для крашения, а также для дубления — содержит кроме катехина «катеху-дубильную кислоту». Одно время считали, что кашу коричневый очень прочен к свету, кислотам и щелочам. Хотя это и неверно, так как он не удовлетворяет современным стандартам, он все же является ценным красителем и продолжает применяться для крашения тканей, парусины, рыболовных сетей и других хлопчатобумажных материалов, на которые оказывает защитное действие; кашу применяется также для крашения шерсти и шелка и для утяжеления шелка. Катехин является 3,5,7,3',4'-пентаоксифлаваном и в его молекуле есть два асимметричных атома углерода; в природе встречается несколько стереоизомерных катехинов. Хлористый цианидин может быть восстановлен до *dl*-эпикатехина; обратное превращение *d*-катехина в цианидин осуществлено рядом реакций. Катехиновый скелет, возможно, является родоначальником флороглюциновых танинов. Красный танин, или флобафен,

<sup>5</sup> Mirza, Robinson, Nature 166, 997 (1950).

<sup>6</sup> Hewitt, Dyestuffs Derived from Pyridine, Quinoline, Acridine and Xanthene, London, 1922; Hewitt, Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, т. I, London, 1937.

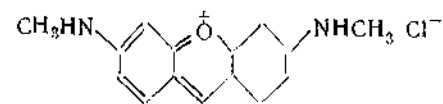
жаемых в виде солей оксония.\* По колористическим свойствам ксантеновые красители напоминают трифенилметановые. Это главным образом основные красители, применяемые для крашения шерсти, шелка и танированного хлопка и в ситцепечатании. Некоторые члены этого ряда, несмотря на их очень малую светопрочность, представляют особую ценность для ситцепечатания. Кислотные красители могут быть получены введением сульфогрупп. Флуоресцены, в молекуле которых имеются карбоксильные и фенольные гидроксильные группы, также являются кислотными красителями, пригодными для крашения шелка. Некоторые Флуоресцены, в частности с этерифицированной карбоксильной группой в молекуле, растворимы в спирте и применяются для поддвечивания спиртовых лаков. Введением *о*-диоксигрупп и остатков салициловой кислоты получают протравные красители. Некоторые из них являются ценными хромирующимися красителями для шерсти и хромовыми красителями для набивки хлопчатобумажных тканей. Красители ксантенового ряда дают только красные, розовые и фиолетовые тона, отличающиеся замечательной яркостью. Характерной особенностью большинства ксантеновых красителей, особенно фталеинов, является присущая им флуоресценция, которая обычно считается отрицательным свойством и снижает их ценность для крашения и печати. Флуоресценция некоторых красителей наблюдается на шерсти и шелке, но не на танированном хлопке.

**Пиронины.** Пиронины получают конденсацией *м*-диалкиламинофенолов с формальдегидом в присутствии концентрированной серной кислоты и окислением производного ксантена (I) до ксантгидрола (II), который, соединяясь с кислотой, образует краситель. Обычно для их получения ксантен обрабатывают хлорным железом и азотистой кислотой в солянокислом растворе. Пиронин G (Бендер, 1889) (Ву; CI 739) — основной красный краситель с желтой флуоресценцией.



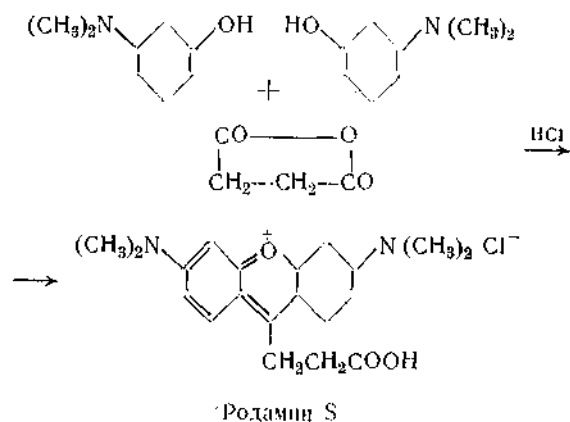
\* [См. примечание к стр. 810. - Прим. редактора.]

При обработке Пиронина перманганатом калия происходит отщепление двух метильных групп и получается Акридиновый красный 3В (L; CI 740).

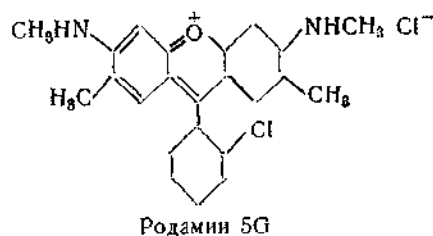


Акридиновый красный 3В

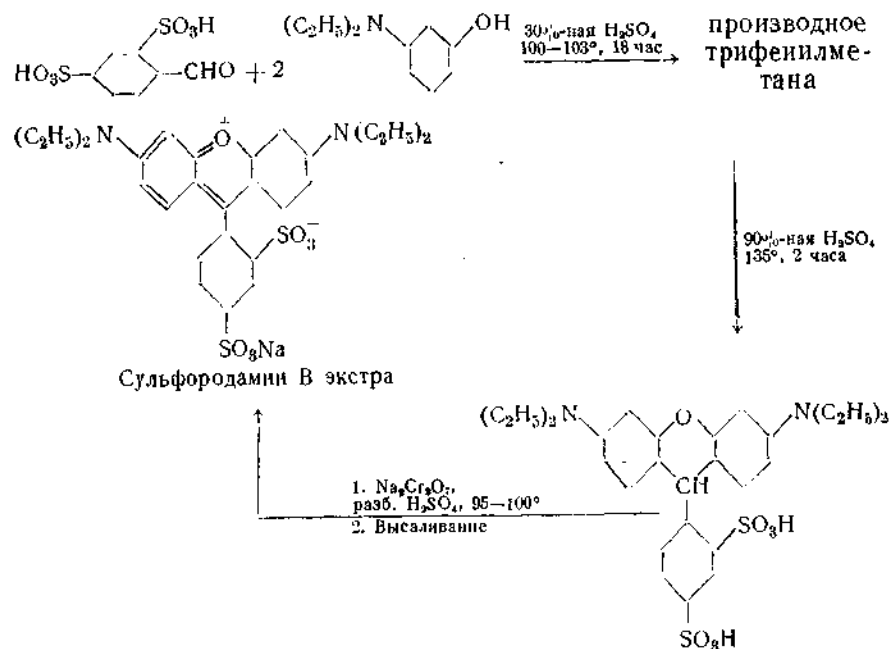
При конденсации двух молей *м*-диалкиламинофенола с ангидридом дикарбоновой кислоты, например янтарной или фталевой кислоты, краситель образуется непосредственно. Продукты конденсации янтарного ангидрида принадлежат к группе Пиронина, тогда как фталевый ангидрид дает трифенилметановые производные. Родамин S (Кан и Майерт, 1888) (Ву; CI 743), продукт конденсации *м*-диметиламинофенола с янтарным ангидридом, находит ограниченное применение для крашения хлопка по таниновой протраве в розовые тона и для крашения бумаги и древесины.



**Производные трифенилметана.** При замене формальдегида бензальдегидом в синтезе Пиронина получают трифенилметановые производные, а именно — производные 9-фенилксантена, обладающие ценными красящими свойствами при наличии в молекуле ароматического альдегида в *о*-положении соответствующего заместителя. Так, *о*-хлорбензальдегид и 2-метиламино-*п*-крезол дают Родамин 5G (Ву; CI 746), яркий красный основной краситель с несколько лучшими прочностями, чем Пиронин G.



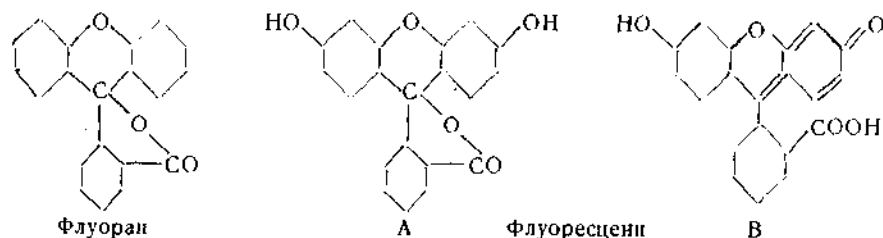
Ценные кислотные красители получены конденсацией бензальдегид-2,4-дисульфокислоты с *m*-алкиламинофенолами. Конденсация с *m*-диэтиламинофенолом (к которому прибавляют около 8% 2-этиламино-*n*-крезола для подцветки) приводит к Сульфородамину В экстра (MLB; CI 748), яркому синевато-красному кислотному красителю.



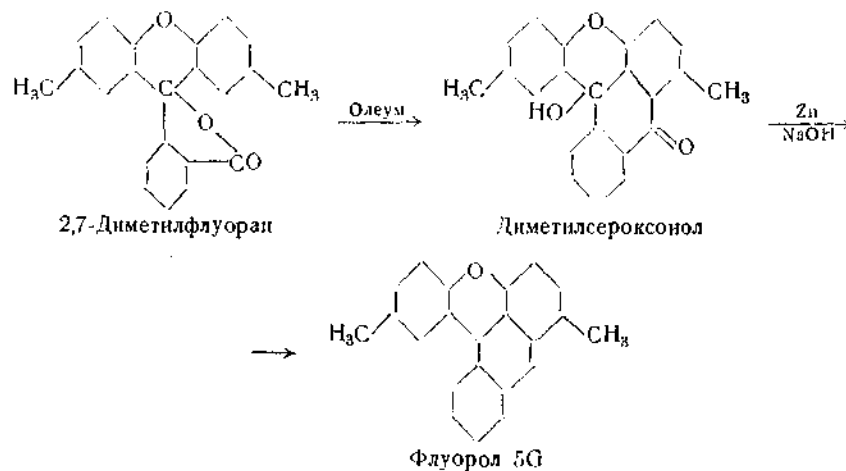
Аналогичный краситель Сульфородамин G экстра получается из 2-этиламино-*n*-крезола; его метод получения отличается тем, что лейкосоединение окисляют в краситель при помощи хлорного железа.<sup>7</sup> Сульфородамины В и G красят ровно и прочны к щелочи, запариванию и карбопизации, но не прочны к свету (1—2).

<sup>7</sup> BIOS 959.

**Фталены.** Родоначальное вещество этой группы, Флуоран, образуется как побочный продукт при фенолфталеиновой плавке, в результате конденсации части фенола в *o*-положении. 2,7-Диметилфлуоран, получающийся конденсацией *n*-крезола с фталевым ангидридом в присутствии серной кислоты при 135°, превращается под



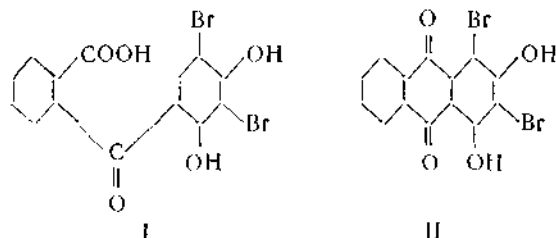
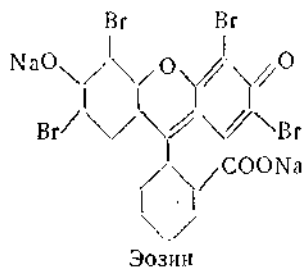
действием 24%-ного олеума при 10—20° в диметилсероксонол; обработка последнего цинковой пылью, аммиаком и едким натром в автоклаве при 120° в течение нескольких часов дает диметилсероксен, который возгоняют и выпускают под маркой Флуорол 5G,



применяемый для подкраски моторных топлив.<sup>8</sup> Конденсация резорцина с фталевым ангидридом в присутствии концентрированной серной кислоты (известная проба на производные резорцина, а также на ангидриды *o*-дикарбоновых кислот) дает Флуоресцеин (Бу CI 766). Как желтый аморфный, так и красной кристаллической форме (последняя отсвечивает зеленым) соответствует более устойчивая хиноидная структура (В); соединение можно также выделить в бесцветной лактонной форме А (иглы из уксусной кислоты).

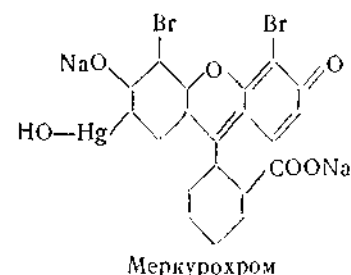
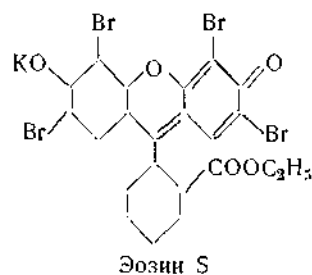
<sup>8</sup> BIOS 1433.

Флуоресцеин растворяется в щелочи с красным окрашиванием и интенсивной зеленой флуоресценцией, которая заметна даже при чрезвычайно больших разбавлениях и что используется для таких целей, как определение водных течений. В форме натриевой или калиевой соли Флуоресцеин под названием Уранин (CI 766) применяется для получения ярких желтых оттенков на шерсти и шелке. Однако главным образом Флуоресцеин применяется для галондирования. При обработке кипящего спиртового раствора Флуоресцеина бромом и хлоратом натрия в его молекулу можно ввести четыре атома брома и получить Эозин (CI 768), который красит шелк в красный цвет с яркой желтой флуоресценцией; он применяется главным образом для изготовления цветных чернил, в меньшей степени — для крашения бумаги и подщечивания косметических препаратов. Расположение атомов брома соответствует ожидаемому по аналогии с бромированием фенола и резорцина, что было точно доказано получением при щелочном плавлении Эозина дибромдиоксибензоилбензойной кислоты (I), которая может быть циклизована



серной кислотой в дибромксантопурпурин (II); далее при нагревании соединения I выше температуры плавления получены Эозин и фталевая кислота (Г. Хеллер; Р. Мейер). Применяя для галондирования Флуоресцеина иод и иодат калия, получают тетраиоданалог Эозина — Эритрозин В или J (Куссмауль, 1876; CI 773), который дает выкраски более глубокого оттенка, чем Эозин; он может применяться также для окраски пищевых продуктов и как адсорбционный индикатор. Эдер в 1883 г. нашел, что Эритрозин является ценным зеленым сенсibilизатором для фотографических пластинок; для этой цели он применяется до сих пор. Эритрозин В и трииодо-

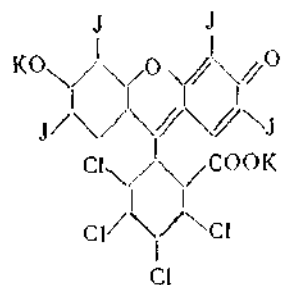
соединение, Эритрозин А, употребляются для окраски микроскопических препаратов. Эритрозин 6G (IG) представляет собой смесь моноиод- и небольшого количества диiodфлуоресцеина.<sup>7</sup> Спирто-растворимый Эозин (Эозин S) (CI 770), этиловый эфир Эозина, полученный обычными методами этерификации, дает более прочные и более приятные оттенки, чем Эозин, и применяется для приготовления цветных спиртовых лаков. Дибромфлуоресцеин и дибромдинитрофлуоресцеин (CI 771) имеют ограниченное применение и выпускаются под названием Эозин H8G (IG) и Эозин BNХ (IG).<sup>7</sup> Эозин BNХ получается бромированием воднощелочного раствора Флуоресцеина с последующей обработкой концентрированной серной и азотной кислотами, продукт выпускается в виде аммонийной соли.<sup>7</sup>



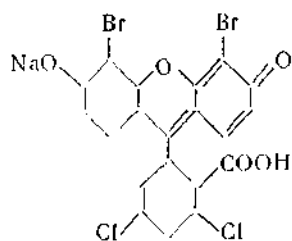
Меркурохром (Мербромин), важный антисептик, представляет собой ртуть-дибромфлуоресцеин, получаемый бромированием Флуоресцеина в уксуснокислом растворе до дибромсоединения, нагреванием последнего с уксуснокислой ртутью или желтой окисью ртути в том же растворителе и последующим превращением его в динатриевую соль. Строение его доказывается дибромированием Флуоресцеина в положения 4, 5, что подтверждается образованием 2-бромрезорцина при сплавлении дибромфлуоресцеина со щелочью.<sup>9</sup> Это было первое органическое соединение ртути, введенное в качестве общего антисептика (1918); ценность его заключается в том, что он не вызывает раздражений. Он широко применяется для дезинфекции кожи, слизистых поверхностей и ран, а также назначается для внутреннего потребления при некоторых инфекционных заболеваниях.

При применении хлорпроизводных фталевого ангидрида во флуоресцеиновой реакции с последующим бромированием или иодированием получают ряд родственных красителей. Бенгальский розовый GTO (IG) представляет собой смесь три- и тетраиодпроизводных дихлорфлуоресцеина, приготовленного конденсацией резорцина с 3,5-или 3,6-дихлорфталевым ангидридом.<sup>7</sup>

<sup>9</sup> Sandin, Gillies, Lynn, JACS 61, 2919 (1939).



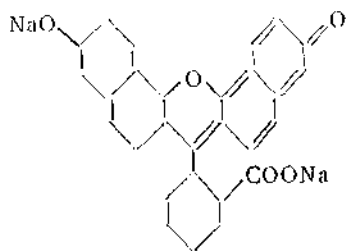
Бенгальский розовый В



Флоксин N

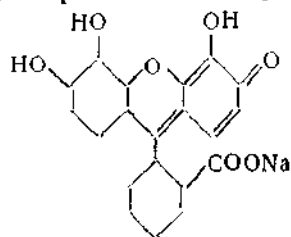
Краситель Бенгальский розовый В является тетраидпроизводным флуоресцеина, полученным из ди- или тетрахлорфталевого ангидрида (Гнейм, 1882) (Сb; CI 779). Дибромирование дихлорфлуоресцеина дает Флоксин N (IG).<sup>7</sup> Другие марки Флоксина являются тетрахлортетрабромфлуоресцеином.

Шекфарбе AS (IG) — нафталиновый аналог Флуоресцеина — получается сплавлением 1,6-диоксинафталина и фталевого ангидрида при 180—200° в течение двух часов.<sup>8</sup> Его применяют для печатания чеков, так как он очень чувствителен к реактивам, употребляемым для смывания чернил.

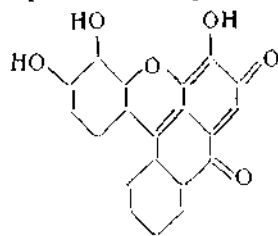


Шекфарбе AS

К этому же классу относятся два важных протравных красителя. Нагреванием смеси галловой кислоты, фталевого ангидрида и концентрированной серной кислоты получают Галлен (CI 781), который дает фиолетовые выкраски на хромированной шерсти.



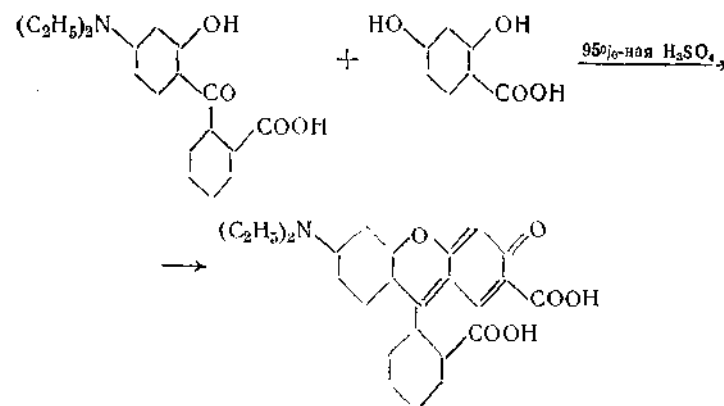
Галлен



Церулеин

При нагревании с концентрированной серной кислотой Галлен дегидратируется и циклизуется, превращаясь в производное антрацена — Церулеин (CI 783), который красит в зеленый цвет по хромовой протраве. Растворимое бисульфитное соединение Церулеина — Церулеин S (Приюдом, 1879) — является ценным хромпротравным красителем для печати (зеленые и оливковые тона) по хлопку.

Хромогеновый красный В (IG) — протравной краситель, относящийся как к фталенам, так и к родаминам; применяется для крашения шерсти по хромовой протраве, очень прочен к свету и валке.<sup>7</sup>

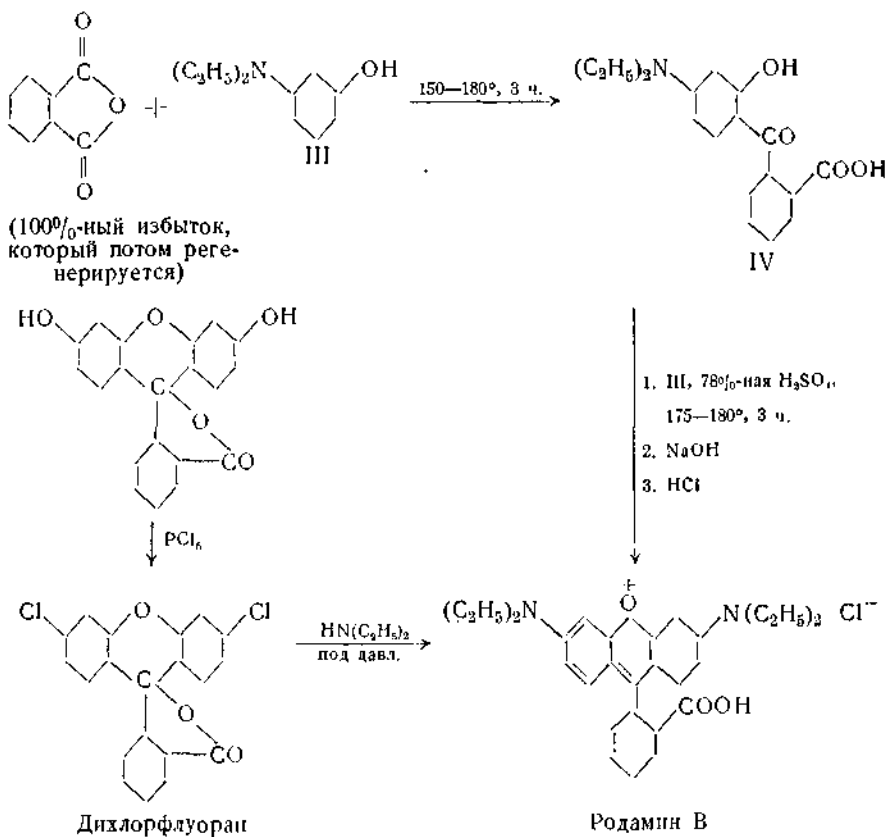


Хромогеновый красный В

**Родамины.** За исключением Родаминов S и 5G, упомянутых выше, родамины представляют собой алкиламинопроизводные флуорана. Этилпроизводные более растворимы и представляют большую ценность для промышленности, чем метилпроизводные. Их получают по одному из двух методов: конденсацией *m*-алкиламинофенола с фталевым ангидридом или заменой атомов хлора в молекуле хлорфлуорана на алкиламиногруппы. Так, Родамин В (Церезол, 1887), (BASF; CI 749) может быть получен непосредственно из *m*-диэтиламинофенола или косвенным путем из Флуоресцеина. Первый метод применяется в промышленности для получения алкиламинопроизводных, например Родамина В, а второй для получения ариламинопроизводных, которые сульфированием превращаются в кислотные красители. Два моля *m*-диалкиламинофенола (III) конденсируют в две стадии: промежуточный продукт — производное бензоилбензойной кислоты (IV) — не выделяют и реакцию ведут дальше, постепенно прибавляя соединение III и вводя на соответствующей стадии серную кислоту, необходимую для конденсации со вторым молем соединения III. Родамин В находит значительное применение, хотя красит шерсть, шелк и хлопок по танниновой протраве в непривлекательные непрочные голубовато-розовые тона; на животном волокне краситель сильно флуоресцирует; краситель

## СХЕМА 1

## Получение Родамина В



применяется также для крашения бумаги.<sup>10</sup> При взаимодействии основного красителя, например Родамина В, с натрийалкилсульфатом (например, натрияцетил- или октадецилсульфатом) получают продукты, дающие прочные окраски после обработки хлористым алюминием, хлористым барием и хлористым оловом.<sup>11</sup> Родамин В и соединения сурьмы образуют окрашенные комплексы, которые могут быть применены для определения сурьмы в биологических субстратах.<sup>12</sup>

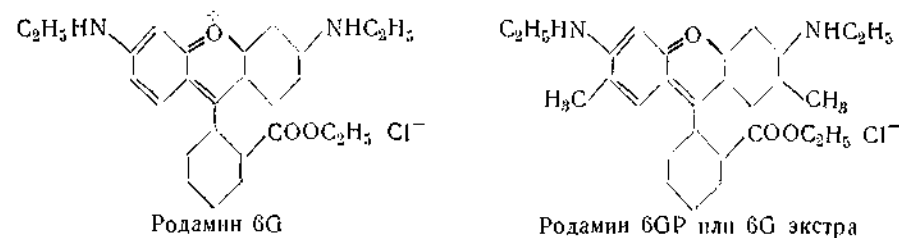
Этиловый эфир Родамина В — Родамин 3В (Монне, 1891) (BASF; CI 751) — имеет более голубой оттенок. Этерификацию кар-

<sup>10</sup> Schmutzler, Othmer, Am. Ink. Maker, 26, № 1, 29 (1948).

<sup>11</sup> Leiber and du Pont, am. pat. 2052716; du Pont, germ. pat. 666083.

<sup>12</sup> Margen, Anal. Chem., 19, 187 (1947).

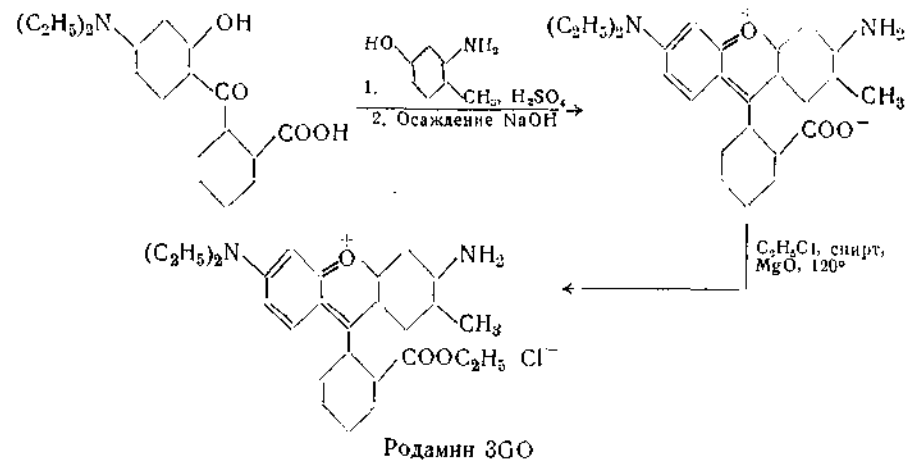
боксильной группы (реакцию, применяемую также в процессе получения Родамина 6G и 6G экстра) проводят, нагревая карбоновую кислоту в 94%-ном спирте с хлористым этилом и окисью магния при 120° (7—8 атм. давления) в автоклаве в течение нескольких часов. Этиловый эфир фталейна из *m*-моноэтиламинофенола носит название Родамина 6G (Бернтсен, 1892; Шмидт и Рэй, 1892) (BASF; CI 752); из красителей этого ряда он дает самые красивые оттенки и высоко ценится в ситцепечатании. Эти окраски очень прочны к стирке, но отличаются малой прочностью к свету. Фосфорномолибденовольфрамовый лак Фаналь розовый (IG) является ценным пигментом (см. гл. XXIII). Очень красивым и широко применяемым красителем является также Родамин 6GP или 6G экстра (IG) — высший гомолог Родамина 6G. Родамин



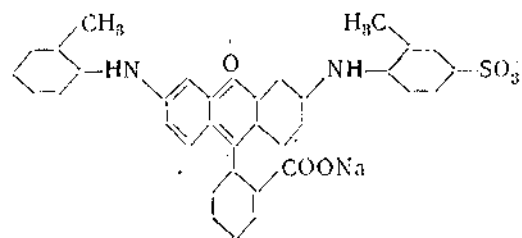
3GO (IG) выпускается специально для крашения шелка; поскольку краситель построен несимметрично, фталениновую конденсацию приходится проводить в две стадии<sup>7</sup>.

## СХЕМА 2

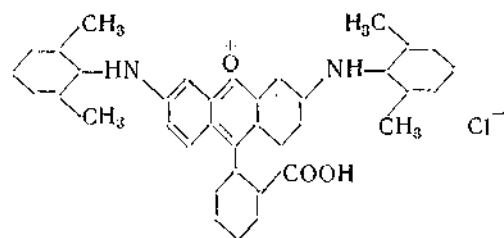
## Получение Родамина 3GO



Кислотные красители могут быть получены введением сульфогруппы в молекулу основного красителя, но не сульфированием основных Родаминов, описанных выше. Дихлорфлуоран конденсируют первичным ароматическим амином при нагревании в присутствии хлористого цинка и негашеной извести до температуры около 200° в течение нескольких часов и продукт (образующийся с почти количественным выходом) сульфировать. Применяя анилин и *o*-толуидин, получают соответственно: Прочно-кислотный фиолетовый В (Шмидт, 888) (MLB; CI 757) и Кислотный фиолетовый 4R (BASF), или Прочно-кислотный фиолетовый ARR (MLB; CI 758).



Кислотный фиолетовый 4R

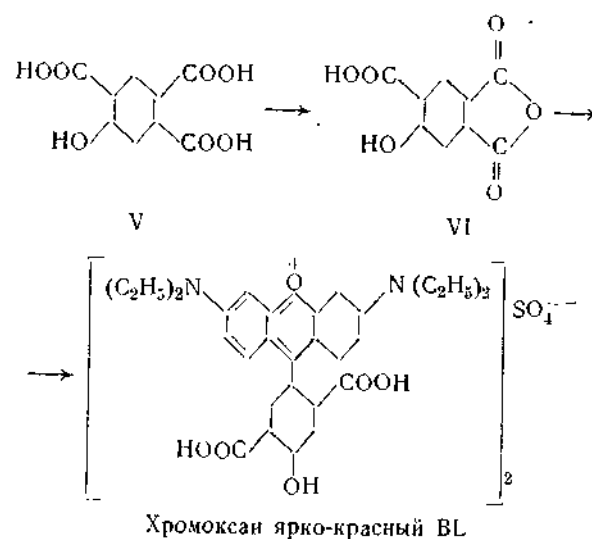


Виоламин 3G

Прочно-кислотный голубой R (MLB; CI 760), или Виоламин 3BA (IG), получают аналогичным способом из *p*-фенетидина и тетрахлорфлуорана, приготовленного из дихлорфталевого ангидрида.<sup>7</sup> Красители этого типа обладают хорошими прочностями к свету (5) и к валке (3—4). Несульфированные соединения могут применяться как спирторастворимые красители; например, Прочно-фиолетовый R спирторастворимый (IG) представляет собой дианилинофлуоран; соответствующая ему сульфокислота носит название Прочно-кислотный фиолетовый В или Виоламин 1aB.<sup>7</sup> Несульфированное Основание кислотного фиолетового 4R выпускается под названием Прочно-красный 3B спирторастворимый (IG). Виоламин 3G спирторастворимый представляет собой продукт конденсации двух молей *m*-2-ксилидина с дихлорфлуораном.<sup>7</sup> Сульфированные 3,6-дианилинофлуораны с *o*- или *n*-алкильными или циклогексильными группами образуют гамму красителей для шерсти от красного до

фиолетового цвета, более прочных к мокрым обработкам, чем соответствующие ксантеновые красители.<sup>13</sup>

Хромоксан ярко-красный BL является Родамином, обладающим свойствами протравного красителя; он применяется для крашения шерсти, шелка и как хромирующий краситель в ситцепечатании.<sup>8</sup> Подобно другим красителям хромоксанового ряда, он обладает хорошими прочностями. Интересной особенностью приготовления Хромоксана ярко-красного BL является применение оксигримеллитовой кислоты (V), которую переводят в ангидрид (VI) нагреванием с концентрированной серной кислотой в среде *o*-дихлорбензола при 170—175°; прибавляют *m*-диэтиламинофенол и реакцию ведут до тех пор, пока не перестанет отгоняться вода (около 5 часов).<sup>8,14,15</sup> Хромоксан ярко-красный BD (3BD экстра) получается растворением Хромоксана ярко-красного BL в горячем растворе соды и высаливанием каменной солью.<sup>8,16</sup>



Хромоксан ярко-красный BL

Конденсацией соединения V с резорцином или хлоррезорцином получают оранжевые, коричневые и красные хромирующиеся красители.<sup>17</sup> Благодаря применению *N*-ациламинотримеллитовых кислот, которые при конденсации с *m*-алкиламинофенолами дают оранжевые, желтые и синевато-красные красители, ряд красителей тримеллитовой кислоты расширился.<sup>18</sup> Для синтеза ксантеновых

<sup>13</sup> France, Haddock and ICI, англ. пат. 631039—40.

<sup>14</sup> IG, англ. пат. 472757; 477605; 493293.

<sup>15</sup> Buchler, Spees, Sanguinetti, JACS 71, 11 (1949).

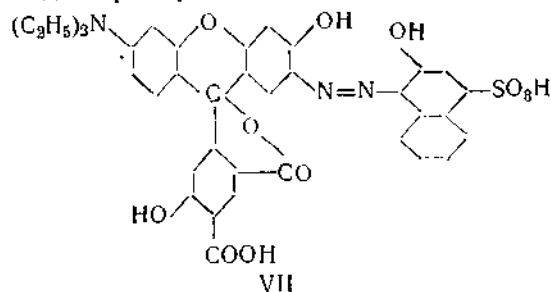
<sup>16</sup> BIOS Misc. Rept. 20.

<sup>17</sup> IG, англ. пат. 495260.

<sup>18</sup> IG, англ. пат. 516930.

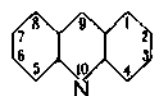


красителей были использованы также хлор- и бромтримеллитовые кислоты, которые конденсировали с двумя молями *m*-диэтиламинофенола.<sup>19</sup> Атом галогена в молекуле этих красителей может быть заменен пиперидиновой, гидроксильной или метиламиногруппой;<sup>20</sup> образующиеся синевато-красные красители способны хромироваться и могут применяться для печати по хлопку и вискозе. Красители более сложного строения получают конденсацией соединения VI сначала с одним молем *m*-алкиламинофенола, а затем с моноазокрасителем, приготовленным из резорцина и, например, аминаофтальсульфокислоты или аминосолициловой кислоты.<sup>21</sup> Полученные продукты (например, VII) могут применяться как хромирующиеся красители для шерсти или для хромированной печати по хлопку и вискозе.

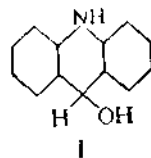


### АКРИДИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Несмотря на то, что акридин содержится в каменноугольной смоле и может быть легко синтезирован из дифениламина конденсацией его с муравьиной или щавелевой кислотой в присутствии хлористого цинка, акридиновые красители получают при помощи *m*-диаминовой конденсации, аналогично тому, как получают Пиронины из *m*-алкиламинофенолов. В молекуле акридиновых красителей имеются аминогруппы в положениях 3, 6; эти красители являются солями 9-окси-9,10-дигидроакридина (I).

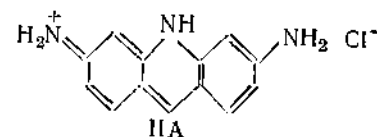


Акридин

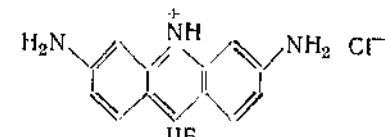


I

Их удобно изображать в *o*-хинондной форме, но подобно азиновым, тиазиновым, оксазиновым и ксантеновым красителям, к которым они близки по структуре, ионы диаминоакридиния представляют собой резонансные гибриды структур (IIА) и (IIБ).\*



IIА



IIБ

3, 6-Диаминоакридинхлоргидрат

Подобно ксантенам, акридиновые красители делятся на две группы — производные дифенилметана и трифенилметана, однако акридиновые красители первого типа имеют большее значение; к ним относятся Акридиновый оранжевый NO и ценные хемотерапевтические препараты. Акридиновые красители в целом представляют собой небольшую группу желтых, оранжевых и коричневых основных красителей, которые находят ограниченное применение для крашения шерсти, шелка, джута, при набивке ситца и как красители для кожи. Производные акридина представляют гораздо больший интерес как антисептики и лекарственные вещества.

**Производные дифенилметана.** 3,6-Диаминоакридинсульфат — Профлавин — является антисептиком; он был впервые получен Эрлихом и Бенда (1910), а затем фирмой братьев Пулан (1919) по улучшенному методу — нагреванием *m*-фенилендиамин с глицерином, щавелевой кислотой и хлористым цинком при 190°, окислением полученного диаминодигидроакридина, или лейкооснования, до диаминоакридина<sup>22</sup> и растворением в серной кислоте. 3,6-Диаминоакридин не может быть получен конденсацией *m*-фенилендиамин с формальдегидом, но описан видоизмененный способ, при котором исходными продуктами являются анилин и формальдегид (схема 3). Бенда (1912) получил также чистый хлористый 3,6-диамино-10-метилакридиний, описанный впервые в 1890 г.; Эрлих нашел, что это соединение является действенным противотрипанозным средством и назвал его Трипафлавином (C; CI 790). Как Трипафлавин (Эрлих и Бенда, 1910) (C; CI 790), ныне известный под названием Акрифлавин, так и Профлавин являются сильными антисептическими и бактериостатическими средствами; в результате исследования Браунинга (1913) они стали широко применяться в качестве антисептиков для ран в первой мировой войне. Акрифлавин является более сильнодействующим средством, чем Профлавин, но действует медленнее и более токсичен; поэтому оказывать ему предпочтение перед Профлавином нецелесообразно.<sup>23</sup> Установлено, что Трипафлавин (IG) представляет собой смесь чистого Трипафлавина (63—67%), Профлавина (21,5—27,5%), 7—8% воды и 2,5—3,5% хлористого натрия.<sup>24</sup> Он применяется

<sup>19</sup> IG, англ. пат. 508856.

<sup>20</sup> Швейцар. пат. 224872.

<sup>21</sup> IG, англ. пат. 480328.

\* [См. прим. редактора на стр. 810].

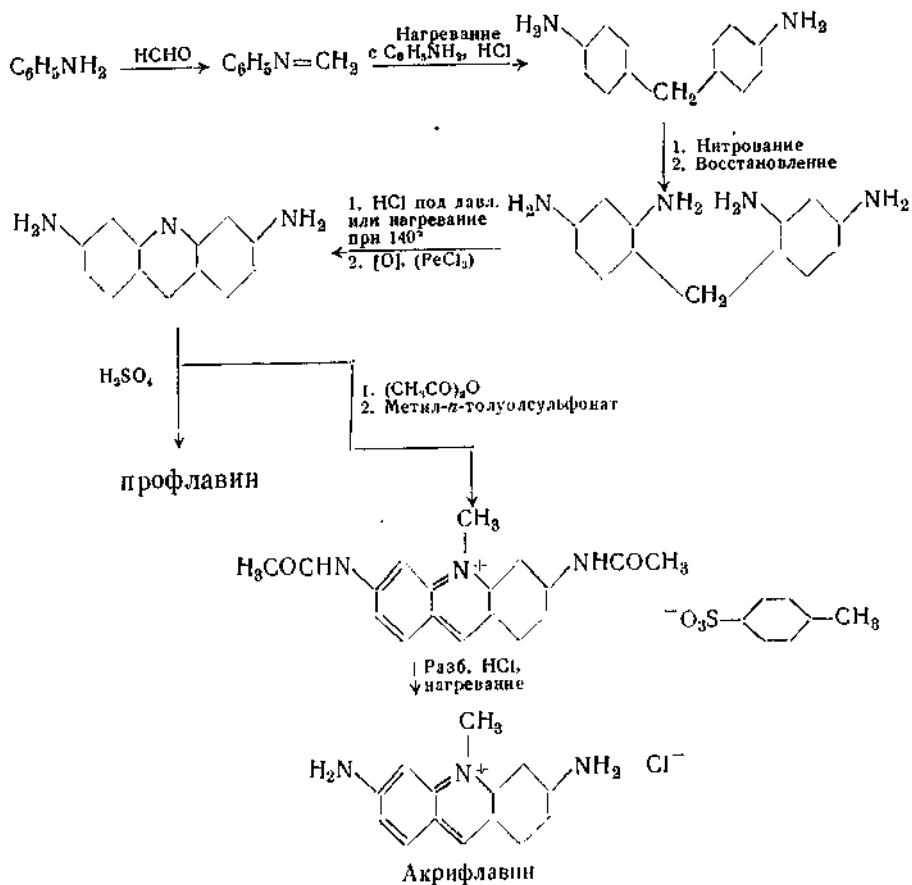
<sup>22</sup> Etablissements Poulenc Frères, герм. пат. 347819; см. также Albert, JCS 121, 484 (1941).

<sup>23</sup> Berry, Quart. J. Pharm. Pharmacol. 14, 149 (1941).

<sup>24</sup> FIAT 868.

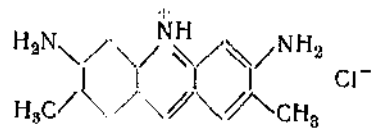
## СХЕМА 3

## Синтез Профлавина и Акрифлавина

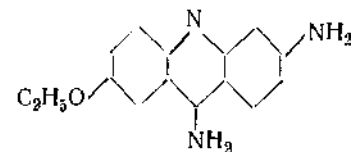


при лечении различных случаев, требующих наружной антисептики. Акридиновый желтый G (Бендер, 1889) (Z; CI 785) является гомологом Профлавина, полученным из *m*-толуилендиаминна. Он применялся одно время как антисептик и как краситель. Аурацин G (Бу; CI 786) является формиатом Акридинового желтого, а Алмазный фосфин GF (IG)<sup>7</sup> — 10-метилпроизводным Акридинового желтого. Моноацилдиаминоакридины представляют интерес как фунгисиды.<sup>25</sup> Риванол (Моргенрот, 1921) — желтый краситель, применявшийся для лечения амёбной дизентерии.

<sup>25</sup> IG, англ. пат. 368884.



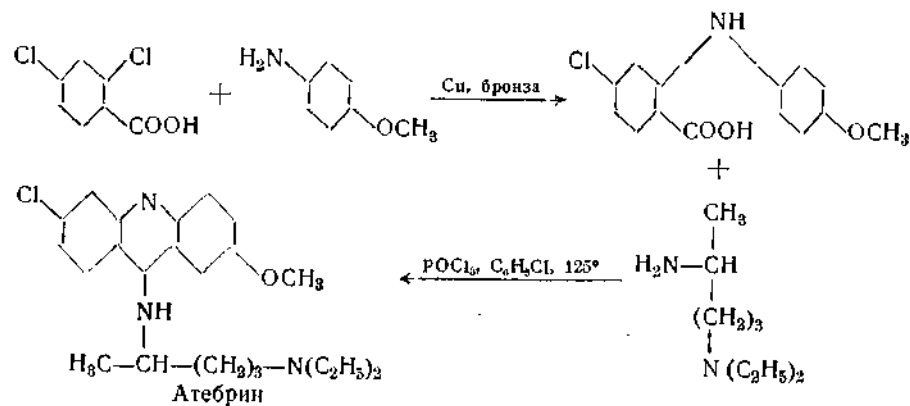
Акридиновый желтый



Риванол

Альберт и Линнелл<sup>26</sup> изучали влияние положения аминогруппы в молекулах моно- и диаминоакридинов на бактериостатическую активность соединения. 9-Аминоакридин и 9-амино-4-метилакридин оказывают значительное синергетическое действие на антибактериальное действие сульфаниламидов.

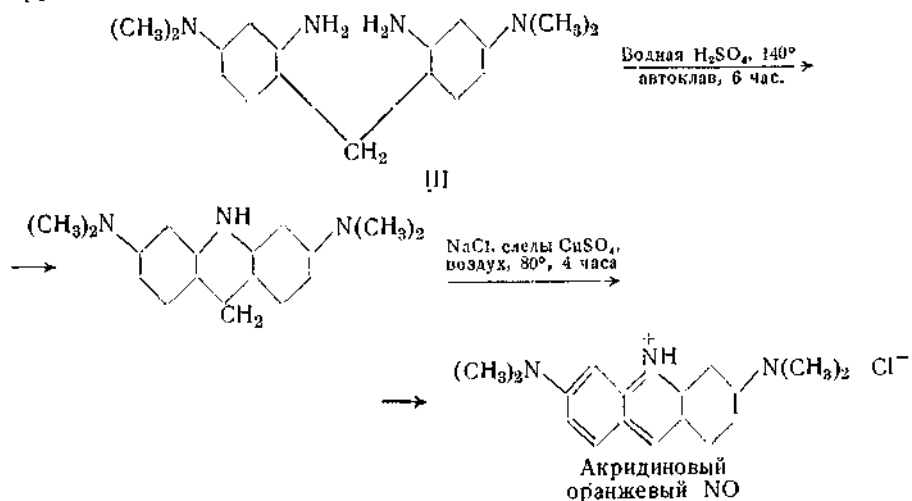
Так как хинин является производным хинолина, а акридин — производным бензохинолина, то акридиновые соединения усиленно изучались при поисках противомаларийных препаратов, и в 1930 г. фирма IG выпустила Атебрин (Мепакрин, Хинакрин). Он так же эффективен, как хинин, но переносится лучше и особенно полезен в тех случаях, когда хинин противопоказан. Его часто назначают в сочетании с Плазмохином, который является производным хинолина с такой же боковой цепью, как Атебрин. Исходными материалами для синтеза Атебрина служат полупродукты: 2,4-дихлорбензойная кислота и *p*-анидин.



Из очень небольшого числа акридиновых красителей, производных дифенилметана, представляющих интерес для крашения, можно назвать Акридиновый оранжевый NO (Бендер, 1889) (L; CI 788) или Родулин оранжевый NO (Эухризин 3RX; IG).<sup>7</sup> Существует несколько методов получения промежуточного продукта — 4,4'-диметиламино-2,2'-диаминодифенилметана (III), — который циклизуют

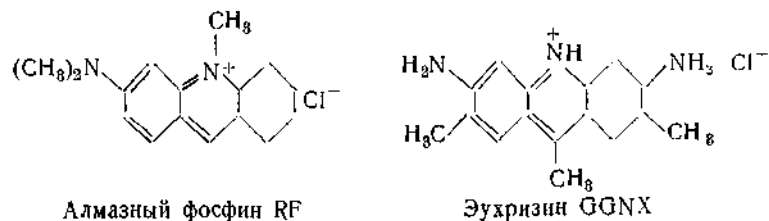
<sup>26</sup> JCS 88, 1614 (1936); 22 (1938); см. также Goldberg, Kelley; *ibid.* 102 (1946); Albert, Magrath, *J. Soc. Chem. Ind.*, 64, 30 (1945).

и окисляют до красителя. *m*-Аминодиметиланилин конденсируют с формальдегидом или 4,4'-бис-диметиламинодифенилметаном, нитруют и восстанавливают



Акридиновый оранжевый NO красит шелк из мыльной ванны в оранжевый цвет с зеленой флуоресценцией и применяется для набивки ситца и для крашения кожи. Применяя нитрование, восстановление и окисление, из Акридинового оранжевого можно получить разные основные красители от коричневого до фиолетово-коричневого цвета. Эухризин GGX, применяющийся для крашения кожи, дубленой растительными дубителями, и для желтых вытравок при набивке ситца, получают из соответствующего дифениламина и ацетальдегида.<sup>27</sup> Алмазный фосфин RF (IG) может служить примером несимметрично построенного акридинового красителя.

Корифосфин O (CI 787), вероятно хлоридрат 3-амино-6-диметиламино-2-метилакридина, нашел применение в производстве искусственной золотой пряжи (пряжи «зари») в Индии; хлопчатобумажную или шелковую нить серебрят и затем покрывают лаком, окрашенным в золотой цвет Корифосфином O.

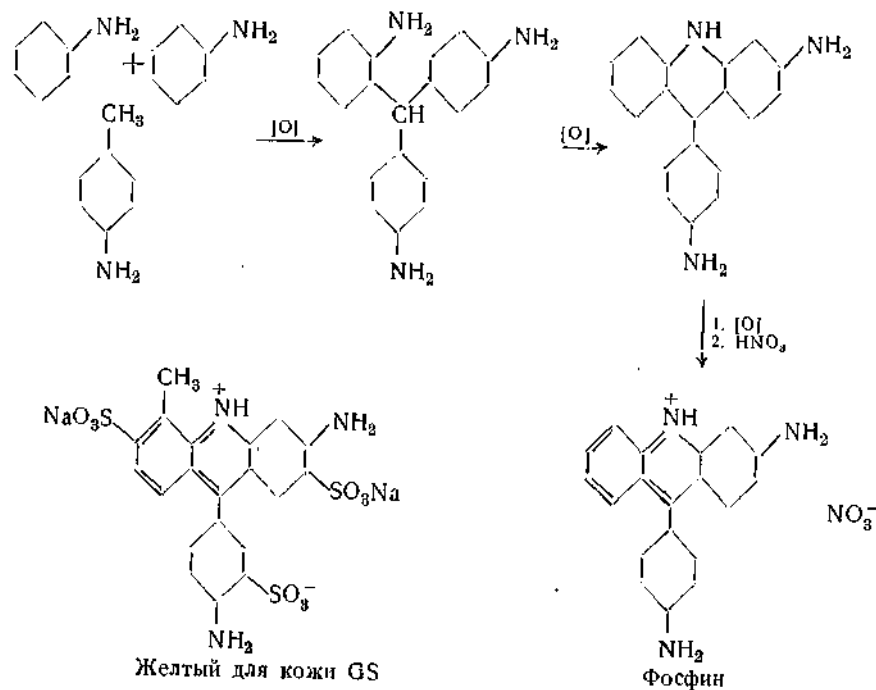


<sup>27</sup> FIAT 1313 II.

Алкилирование Акридинового желтого или Бензофлавина (см. ниже) спиртом и минеральной кислотой дает ценные красители для кожи, поступающие в продажу под названием Яркий фосфин, Патентованный фосфин и т. д. Один из Ярких фосфинов, дибензиловое производное Акридинового желтого, получают из 2-*N*-бензил-*m*-толуилендиамина и формальдегида.

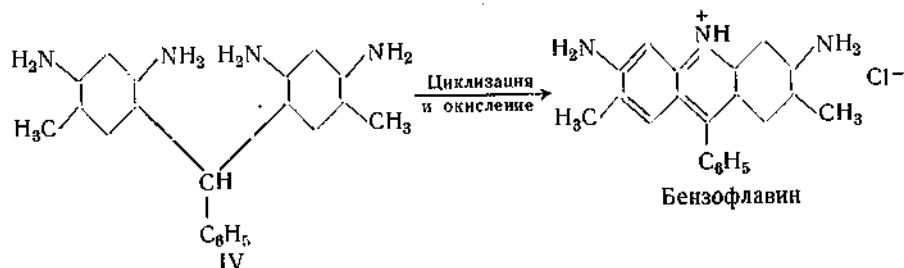
Альберт и Берд<sup>28</sup> провели систематическое исследование цветов и колористических свойств аминоакридинов.

**Производные трифенилметана.** Первый представитель этого класса акридиновых красителей, Фосфин, или Хризанилин, желто-вато-коричневый основной краситель, был выделен в качестве побочного продукта из маточников от производства Фуксина (Никольсон, 1862). Он до сих пор широко применяется для крашения кожи. Механизм его образования в Фуксиновом плаве был выяснен О. Фишером и Корнером (1884). Строение подтверждено синтезом из *o*-нитробензальдегида и анилина, а также из *p*-аминобензальдегида и *m*-аминодифениламина. Сульфирование Фосфина и его гомологов дает ценные красители для кожи, например Желтый для кожи GS (IG).



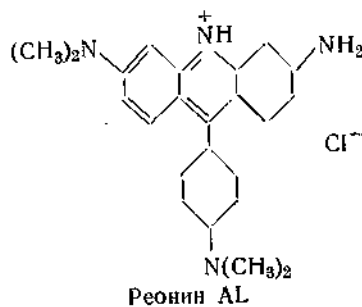
<sup>28</sup> J. Soc. Dyers Colourists, **59**, 74 (1943); **64**, 357 (1948).

Бензофлавин (Рудольф, 1887) (GrE; CI 791) получают конденсацией бензальдегида с *m*-толуилендиамином в тетрааминодитолил-фенилметан (IV), циклизацией в производное дигидроакридина



путем нагревания с соляной кислотой под давлением и последующим окислением воздухом или хлорным железом. Бензофлавин — желтый краситель, применяемый для набивки ситца и крашения кожи.

#### Красновато-коричневый Реонин AL



Реонин AL

(Мюллер, 1894) (BASF; CI 795) применяется для тех же целей и получается конденсацией кетона Михлера с *m*-фенилендиамином. При крашении кожи этими акридиновыми красителями обычно в качестве протравы применяют титаноксалат калия.<sup>29</sup>

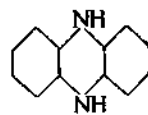
<sup>29</sup> Fierz-David, Künstliche Organische Farbstoffe, Ergänzungsband Berlin, 1935.

## Глава XXV

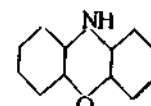
### АЗИНЫ, ОКСАЗИНЫ, ТИАЗИНЫ

Группа азинов играет важную роль в истории красителей, поскольку к ней относится Мовеин, первый краситель, полученный в промышленном масштабе из каменноугольной смолы. Вскоре после этого были открыты Сафранин и Индулин, являющиеся также азиновыми красителями. Метиленовый голубой, первый технически ценный тиазиновый краситель, был получен в 1876 г., а первый оксазиновый краситель — Голубой Мельдола — в 1879 г. Тем не менее, химическое строение этих красителей, механизм их образования и их взаимосвязь оставались невыясненными в течение четверти века и были окончательно установлены в результате работы ряда химиков: Витта, Нетцкого, Бернтсена, Керманна, О. Фишера и Хеппа.

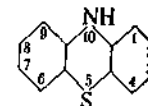
В основе структуры азиновых, оксазиновых и тиазиновых красителей лежат кольцевые системы дигидрофеназина (I), феноксазина (II) и фенойтиазина (III), так что по строению эти три класса красителей очень близки друг другу.



I



II

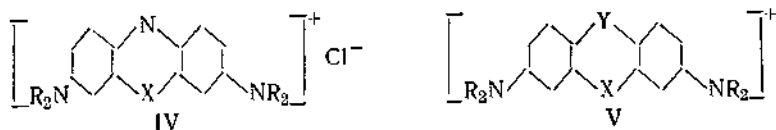


III

Сами красители являются «ониевыми» солями общей формулы IV, где X = NR, O или S. Все основные красители этих трех групп, а также ксантеновые и акридиновые красители могут быть выведены из основного скелета V соответствующей заменой X и Y.<sup>1</sup> В прошлом имелись значительные разногласия по вопросу о том, соответствует ли этим красителям *o*- или *n*-хиноидная структура, но теперь ясно, что катионы представляют собой резонансные гибриды, лучше всего изображаемые формулой IV. \* Тем не менее, для простоты все красители этих классов изображаются формулами, в которых положительный заряд находится у атомов азота, кислорода или серы в гетероцикле.

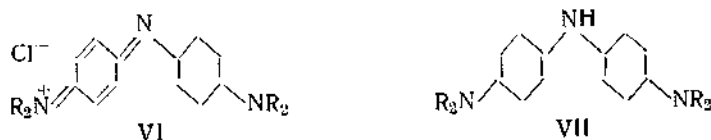
<sup>1</sup> См. гл. VIII.

\* (См. прим. редактора на стр. 810).



Глубина и интенсивность цвета азиновых, оксазиновых и тиазиновых красителей связана с резонансом, отчасти сходным с резонансом, обуславливающим цвет трифенилметановых красителей. Такая структурная аналогия между двумя группами красителей проявляется и в сходстве оттенков (ярко-красные, фиолетовые, голубые и зеленые).<sup>1</sup>

Связь азиновых, оксазиновых и тиазиновых красителей с индаминами (VI) и лейкоиндаминами (дифениламинами) (VII) очевидна из рассмотрения их формул



Основной реакцией, протекающей при переводе индаминов и лейкоиндаминов в азиновые, оксазиновые или тиазиновые красители, является введение в *o*-положение к центральному атому азота атомов азота, кислорода или серы и циклизация. Азиновые, оксазиновые и тиазиновые красители большей частью являются основными красителями, но так же как и в классе трифенилметановых красителей, введение сульфогрупп сульфированием основных красителей или использованием в качестве промежуточных продуктов соединений с сульфогруппами в молекуле приводит к образованию кислотных красителей с повышенной прочностью к свету. Класс оксазиновых красителей недавно был расширен в связи с получением кислотных протравных красителей, пригодных для крашения шерсти, шелка и для набивки хлопчатобумажных тканей по хромовой протраве, а также красителей, непосредственно окрашивающих хлопчатобумажные ткани в цвета, отличающиеся исключительной прочностью к свету.<sup>2-4</sup>

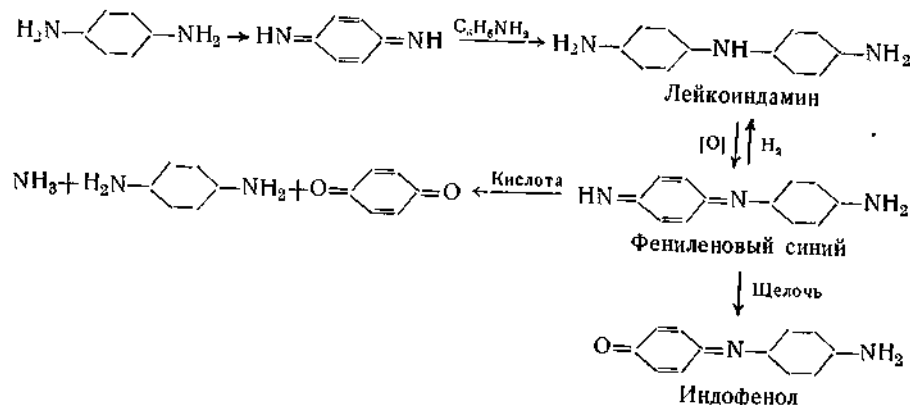
## ХИНОНИМИНЫ

К хинониминам относятся соединения, окрашенные в синие и зеленые цвета, уже не применяющиеся в качестве красителей, но родственные азиновым, оксазиновым и тиазиновым красителям; они

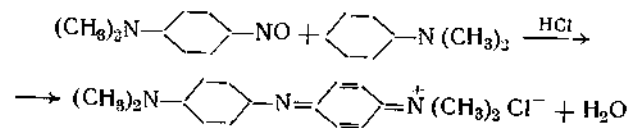
<sup>2-4</sup> Методы получения различных азиновых, оксазиновых и тиазиновых красителей, применяемые фирмой IG, см. <sup>2</sup> BIOS 959; <sup>3</sup> FIAT 1313 II; <sup>4</sup> BIOS 1433.

являются важными промежуточными продуктами для сернистых и кубовых красителей.<sup>5</sup>

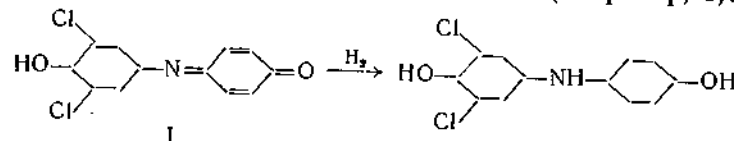
Индамины (например, Фениленовый синий) получают окислением нейтральных растворов одного моля *n*-диамина (например, *n*-фенилендиамин), в молекуле которого имеется хотя бы одна первичная аминогруппа, и одного моля моноамина (например, анилина), со свободным *o*-положением в молекуле:



Другой метод заключается в конденсации нитрозосоединения с третичным амином:



Индамины легко восстанавливаются в лейкосоединения (4,4'-диаминодифениламин и его производные). Индамины также легко гидролизуются как кислотами, так и щелочами. В результате щелочного гидролиза образуются индофенолы, иногда называемые индоанилинами, в отличие от «истинных индофенолов» (например, I).

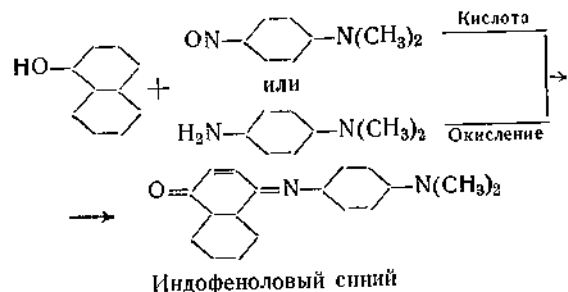


Однако индофенолы типа I не применяются в качестве промежуточных продуктов. Само соединение I применяется как окислитель для определения аскорбиновой кислоты (реактив Тильманса) и как индикатор, окрашивающийся в щелочной среде в синий цвет,

<sup>5</sup> См. гл. XXXV и XXXVI.

а в кислой среде — в красный. Поэтому в химии красителей индоанилин обычно называют индофенолом.

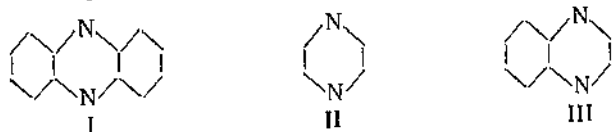
Индофенолы получают по методам, аналогичным двум указанным для индаминов с тем лишь отличием, что в молекуле одного из реагентов вместо аминогруппы имеется гидроксильная группа.<sup>5</sup> Так, Индофеноловый синий может быть получен конденсацией  $\alpha$ -нафтола с *п*-нитрозодиметиланилином или окислением (например, бихроматом и уксусной кислотой) смеси  $\alpha$ -нафтола и *п*-аминодиметиланилина



Лейкосоединение в щелочном растворе обладает сродством к хлопчатобумажной ткани и поэтому Индофеноловый синий одно время применялся в качестве кубового красителя. Такие индофенолы могут применяться в качестве жирорастворимых красителей.

### АЗИНЫ

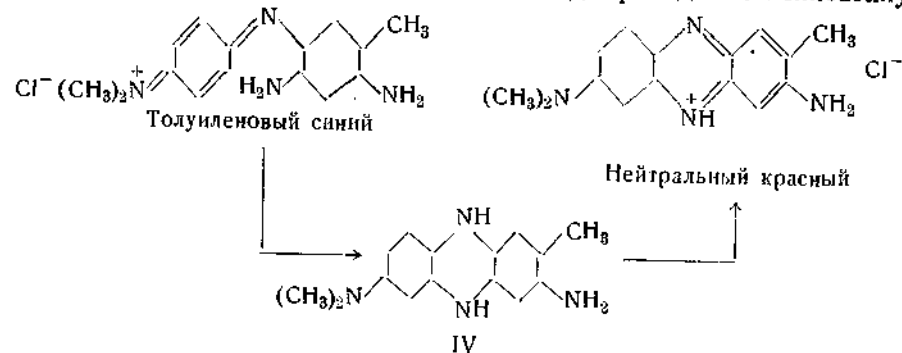
Вещество I, кольцевая система которого лежит в основе структуры красителей этой группы, именуется феназином или просто азином, хотя систематически правильнее было бы название дибензопиразин, поскольку оно так же структурно связано с пирозином или 1,4-диразином (II) и хиноксалином (III) как антрацен связан с бензолом и нафталином.



Сами азины<sup>6</sup> — бесцветные или светло-желтые соединения, но образуют интенсивно окрашенные соли, производные хлористого феназония, которые и являются основными красителями. Интересным примером дигидрофеназина с совершенно отличными колористическими свойствами является антрахиноновый кубовый краситель Индантреновый синий R.

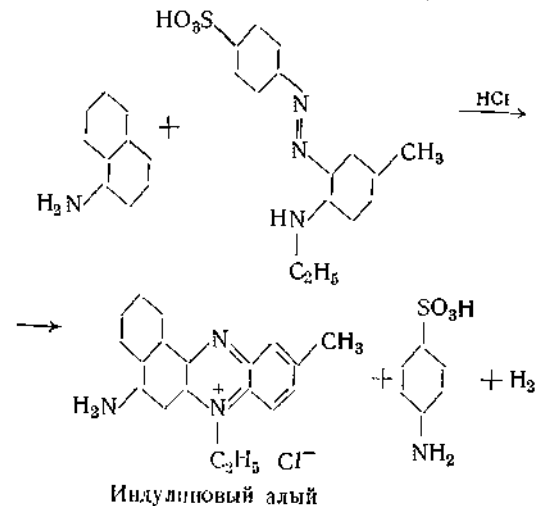
<sup>6</sup> Mason, Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 4th ed., т. I, стр. 563 London.

Внутримолекулярное хиноноидное присоединение в индаме, например в Толиуленовом синем (CI 820), приводит к лейкоазину



(IV), который затем окисляется до азина (например, Нейтральный красный) (CI 825). Нейтральный красный легко получается при добавлении *п*-нитрозодиметиланилина при 90—95° к раствору *м*-толуиленамина в соляной кислоте, содержащему небольшое количество хлористого железа. Такие феназиновые красители, в молекуле которых нет алкильной или арильной группы у азинового атома азота, называются Эуродинами, а аналогичные соединения с гидроксильными группами в молекуле — Эуродолами. Эуродины и Эуродолы уже не применяются как красители, но Нейтральный красный используется как индикатор (в пределах pH 6,8—8,0 красная окраска переходит в оранжевую) и для окрашивания микроскопических препаратов.

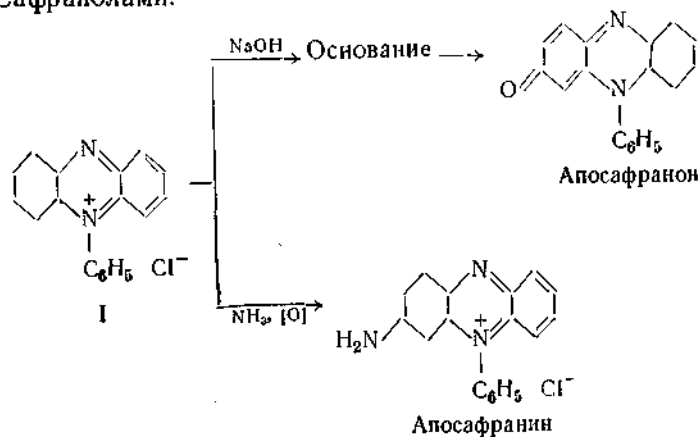
Другой метод получения азиновых красителей заключается в нагревании *о*-аминоазосоединений с аминами, в молекуле которых



*n*-положение не занято. Так, при взаимодействии 2-этиламино-5-метилазобензол-4'-сульфокислоты с солянокислым  $\alpha$ -нафтиламином в среде фенола получается Индулиновый алый (CI 827), который долгое время применялся в качестве кагализатора при получении индигового куба, а в сочетании с формальдегидсульфокислотой — для печати кубовыми красителями методом вытравки; теперь он вытеснен антрахиноном. Азины этого типа называются алкилрозиндулинами.

### САФРАНИНЫ

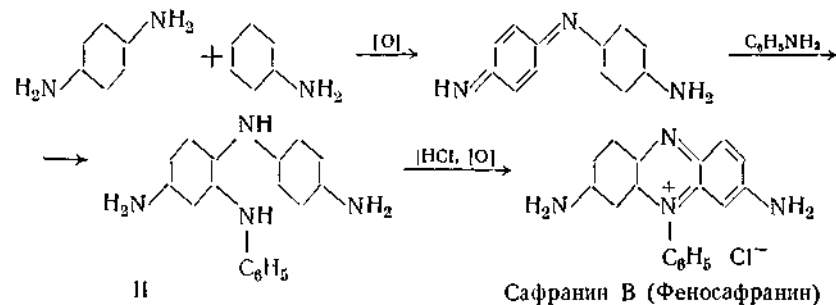
Азины, имеющие промышленное значение, являются производными хлористого 10-фенилфеназона (I). Моноаминосоединения иногда называют Апосафранинами, аминooksоединения — Сафранинолами; диаминосоединения — Сафранинами, а диоксисоединения — Сафранолами.



Несмотря на то, что соединение I является сильно диссоциированной аммониевой солью, соответствующее основание не стойко, так что при действии едкого натра на соединение I оно превращается в Апосафранон, а при действии аммиака — в Апосафранин. Такое необычное аминирование представляет интерес с точки зрения образования Индулинов и Нигрозинов (см. ниже). Формула строения Сафранинов принята в результате исчерпывающих исследований Керманна в этой области.<sup>7</sup>

Простейший Сафранин (Сафранин В; Феносафранин; CI 840) получается окислением смеси *n*-фенилендиамин и анилина в индамин с помощью бихромата и соляной кислоты и кипячением синего раствора индамина до превращения его в красный Сафранин. Реакция протекает через стадию образования индамина, хиноид которого, реагируя с одной молекулой анилина, образует производное *o*-ани-

линодифениламина (II), окисляющееся до Сафранина. Этот метод является основным методом, применяющимся для промышленного получения Сафранинов.



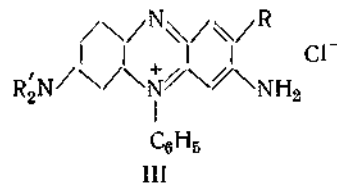
На один моль *n*-диамина необходимо брать два моля одинаковых или различных моноаминов. В молекуле *n*-диамина *o*-положение должно быть свободно, а в молекуле моноамина должны быть свободны *n*-положение для образования индамина и *m*-положение — для того, чтобы можно было осуществить циклизацию в азин. Второй моноамин, вступающий в реакцию с индамином, должен быть первичным. В качестве окислителя применяют гидроокись железа, хромовую кислоту и двуокись марганца, являющуюся отходом сахаринового производства.<sup>8</sup> Сафранин В вытеснен в крашении Сафранином Т, но нашел применение в фотографии в качестве десенсибилизатора, позволяющего проявлять панхроматические пластинки в рассеянном свете. Продажный Сафранин Т (Г. Вильямс, 1859) (BASF; CI 841), в основном состоит из высшего гомолога, получаемого из неочищенного *o*-толуидина, содержащего анилин. *o*-Толуидин сначала обрабатывают ограниченным количеством азотистой кислоты для частичного превращения первичных аминов в аминазо-соединения, которые затем непосредственно восстанавливают железом и кислотой до смеси анилина, *o*-толуидина, *n*-фенилендиамин и *n*-толуилендиамин. Эту смесь моно- и диаминов затем окисляют до индамина и проводят азиновую циклизацию. Сафранин Т экстраконцентрированный является однородным и симметрично построенным соединением, получаемым восстановлением *o*-аминоазотолуола в смесь *o*-толуидина и *n*-толуилендиамин, окислением этой смеси бихроматом и соляной кислотой и последующей конденсацией с анилином при кипячении после нейтрализации массы карбонатом кальция.<sup>3</sup> Для очистки красителя его обрабатывают бихроматом и серной кислотой при 95°, подщелачивают кальцинированной содой, добавляют сульфид натрия, фильтруют и высаливают краситель. Сафранин Т красит хлопчатобумажную ткань по таниновой протраве

<sup>8</sup> Fierz-David, Künstliche organische Farbstoffe, Ergänzungsband, стр. 321, Berlin, 1935.

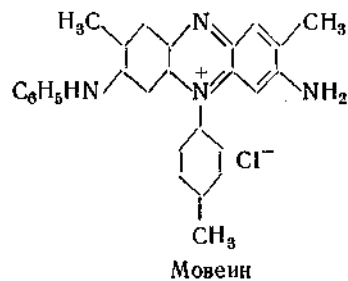
<sup>7</sup> Керманн и др. Helv. Chim. Acta, 8, 675 (1925) и более ранние статьи.

в ярко-красные цвета, прочные к стирке и не прочные к свету. Одна из аминогрупп в молекуле Сафранина легко диазотируется; при сочетании соли диазония с подходящими компонентами образуются азокрасители основного характера, например Янус синий G (MLB) или Индоиновый синий (Кегель, 1886) (BASF; CI 135), получающийся сочетанием диазотированного Сафранина с  $\beta$ -нафтолом; однако эти красители не имеют промышленного значения. Вторая аминогруппа в молекуле Сафранинов также может быть продиазотирована специальными методами (например, в концентрированной серной кислоте).

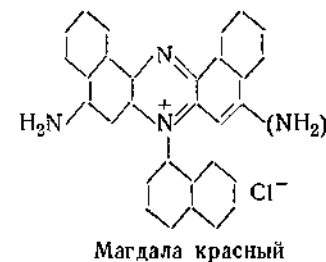
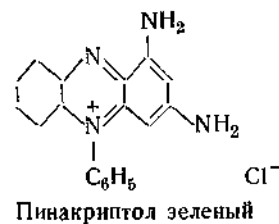
При окислении смеси *n*-аминодиметиланилина (или *n*-аминодиметиланилина) и анилина получают Метиленовые фиолетовые красители (III; R=H или CH<sub>3</sub>; R'=CH<sub>3</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), в том числе Сафранин MN (CI 843) (III; R и R'=CH<sub>3</sub>). Тетраметильные или тетраэтильные производные Сафранина (Аметистовые фиолетовые;



CI 847) являются фотографическими десенсибилизаторами. Мовенин Перкина, который использовался для получения фиолетовых оттисков при печати, но не представляющий промышленного интереса в настоящее время, в основном является фенилированным толу-сафранином.



Пинакриптол зеленый, являющийся изомером феносафранина, широко применяется в качестве эффективного десенсибилизатора для фотопленок и пластинок.<sup>10</sup>



Нафталиновый аналог Сафранина В, Магдала красный (DN; CI 857), получается нагреванием солянокислого 4-аминоазафталина и  $\alpha$ -нафтиламина. Он красит шелк в флуоресцирующий розовый цвет.

Керманн<sup>11</sup> применил для получения азиновых красителей конденсацию 1-хлор-2,4-динитронафталина с *o*-аминодифениламинами.<sup>12</sup>

Производные фенилнафтофеназина, например Азокармины (см. ниже), именуются иногда Розиндулинами или Фенилрозиндулинами. В дальнейшем красители, подобные Азокарминам с ауксохромной группой в нафталиновом кольце, стали называть Розиндулинами, а красители, подобные Нейтральному синему (С; CI 832), с ауксохромной группой в бензольном кольце нафтофеназинового ядра — Изорозиндулинами.

Однако такие названия несистематичны и не достигают цели. Химия красителей ряда Сафранинов становится понятной, если при их рассмотрении исходить из родоначальника этого ряда — хлористого фенилфеназония (I, см. стр. 876).

В то время, как азин I не обладает красящими свойствами, которые появляются только при введении одной или нескольких

<sup>10</sup> См. гл. XXXVIII; Mess, The Theory of the Photographic Process, стр. 1045, New York, 1945.

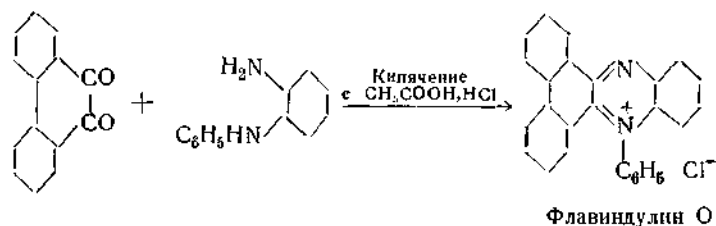
<sup>11</sup> K e r m a n n, Ber., 56, 2385 (1923).

<sup>12</sup> Кратко о различных методах получения азиновых красителей см. L a n t z, App. Chim. (XI), 2, 55, 101 (1934).

<sup>9</sup> Report 19, Textile series, Office of the Quartermaster General, U. S. Dept. of Commerce.



ауксохромных аминогрупп. Флавиндулин О (Шраубе, 1893) (BASF; CI 824) является коричнево-желтым основным красителем, применявшимся одно время в ситцепечатании и для крашения кожи. Он получается конденсацией фенантренхинона с *o*-аминодифенил-аминном. Желтые и коричневые окси- и аминофенантренафтазины получают конденсацией 1,2-нафтилендиамина (или его 5-сульфо-кислоты) с амино- и оксифенантренаминами. Нафтофлавиндулины с атомом брома, амино- и анилиногруппами в молекуле красят шерсть в каштановые, синие и оливково-зеленые цвета.<sup>13</sup>



**Свойства и реакции азинов.** Азины и азиновые красители дают характерное окрашивание с сильными минеральными кислотами, изменяющееся при разбавлении. Сафранин образует пикрат, который нерастворим в воде, но легко растворяется в хлороформе; Сафранин может быть определен титрованием его водного раствора раствором пикриновой кислоты в присутствии хлороформа до обесцвечивания водного слоя.<sup>14</sup> Гидролизом азиновых красителей при нагревании под давлением с соляной кислотой в ледяной уксусной кислоте получают оксисоединения, спектр поглощения которых позволяет судить о строении красителей.<sup>15</sup> Восстановление и окисление не дает индивидуальных продуктов.

Азиновые красители являются окислительно-восстановительными индикаторами. Для некоторых красителей (например, для Нейтрального синего, Индулинового алого, Сафранина В и Т)<sup>16</sup> определены характерные константы системы.  $\alpha$ -Оксифеназин и Розиндулин восстанавливаются в кислом растворе в две стадии с присоединением одного атома водорода в каждой стадии. Цвет изменяется (зеленый  $\rightarrow$  желтый; фиолетовый  $\rightarrow$  желтый) в соответствии с образованием семихинонов, которые являются истинными продуктами восстановления.<sup>17</sup>

<sup>13</sup> Sircar, Dutt, JCS 121, 1944, 1952 (1922).

<sup>14</sup> Castiglione, Z. anal. Chem., 97, 334 (1934).

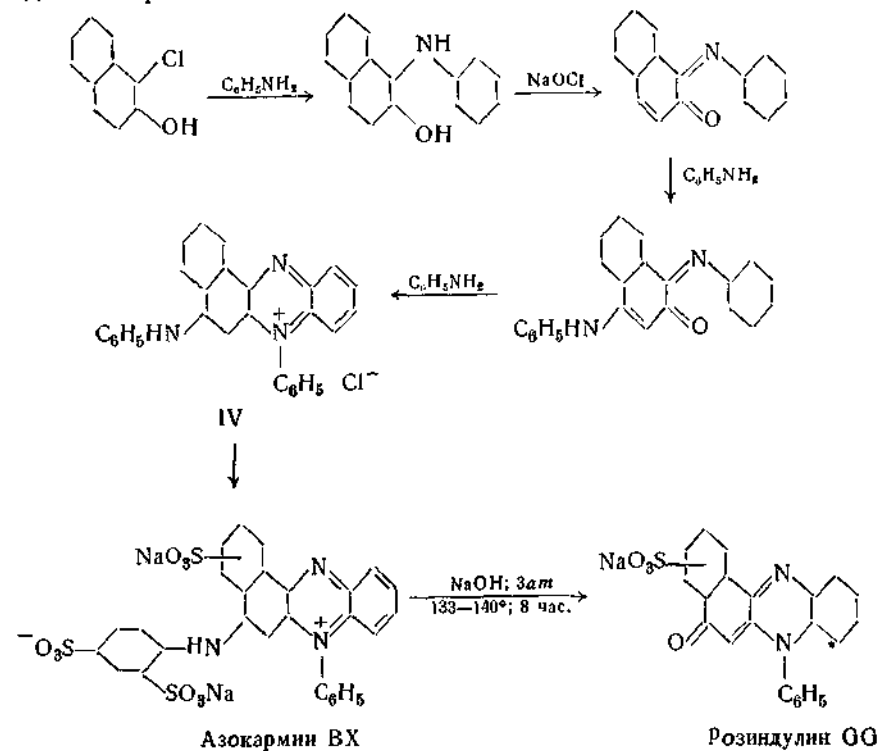
<sup>15</sup> Bass, Helv. Chim. Acta, 16, 403 (1933).

<sup>16</sup> Stiehler, Chen, Clark, JACS, 55, 891, 4097 (1933).

<sup>17</sup> Michaelis, J. Biol. Chem., 92, 211 (1931).

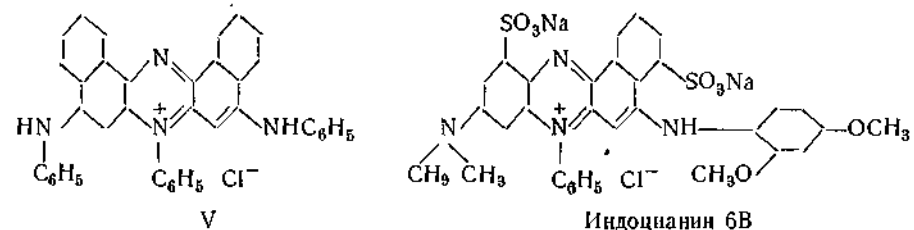
Меркурированные Сафранины и соединения Сафранинов с таннином обладают хемотерапевтическими свойствами; последние активны против заболеваний, вызываемых простейшим.

**Кислотные красители.** 1-Хлор-2-нафтол применяется как исходный продукт для получения производного фенилнафтофеназина (Основания Азокармина; IV),<sup>18</sup> которое синтезируется с почти теоретическим выходом и в достаточно чистом виде для непосредственного дальнейшего сульфирования. Основание азокармина было впервые получено в 1888 г. при сплавлении 4-бензолазо-1-нафтиламина с анилином и солянокислым анилином. При сульфировании соединения IV образуется дисульфокислота (Азокармин G; CI 828) и трисульфокислота (Азокармин В; CI 829). Азокармин ВХ получается сульфированием моносульфокислоты Азокармина 24%-ным олеумом при 70—80°; он обладает малыми прочностями (к свету 2—3; к валке 1—2). Розиндулин GG (CI 830), который несколько более стоек к валке, получается сплавлением Азокармина ВХ с едким натром под давлением.<sup>4</sup>

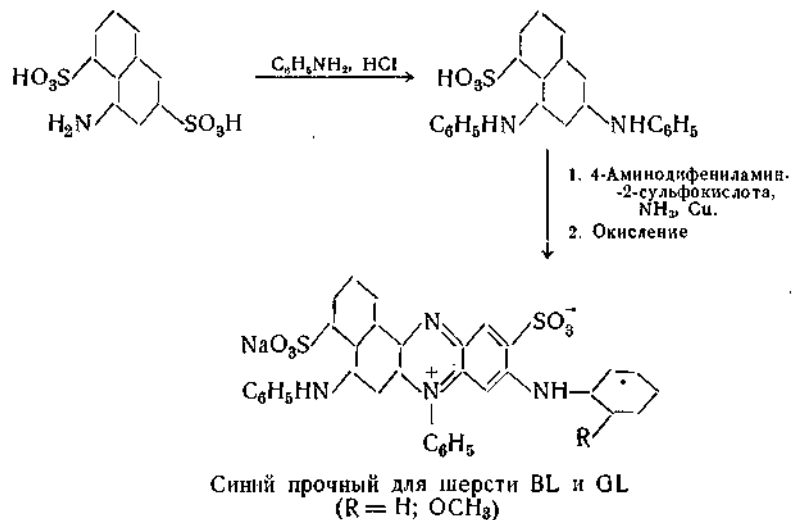


<sup>18</sup> Wahl, Lantz, Rev. gen. mat. color. 28, 33 (1923); St. Denis, germ. пат. 422119.

Синие красители, прочные к валке (K, 1890; CI 856), получены сульфированием N-арилнафтосафранинов (например, соединения V), которые, в свою очередь, могут быть получены нагреванием бензол-азо- $\alpha$ -нафтиламина, солянокислого  $\alpha$ -нафтиламина и анилина.

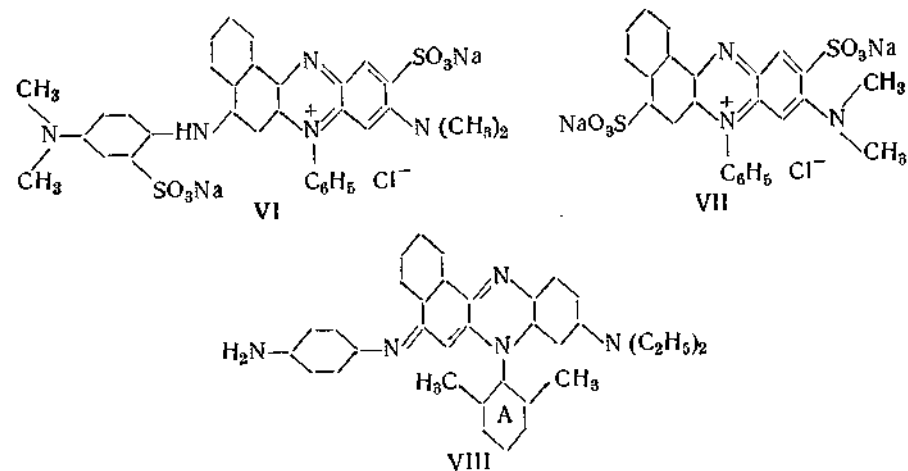


Примерами более прочных красителей азинового ряда могут служить Индоцианин 6В (AGFA)<sup>6</sup> и Прочный синий для шерсти BL и GL (Отт; 1907) (Ву; CI 833), образующиеся в результате приведенного ниже ряда последовательных реакций. Прочные синие для шерсти обладают прочностью к свету 4—5 и к валке 3—4.



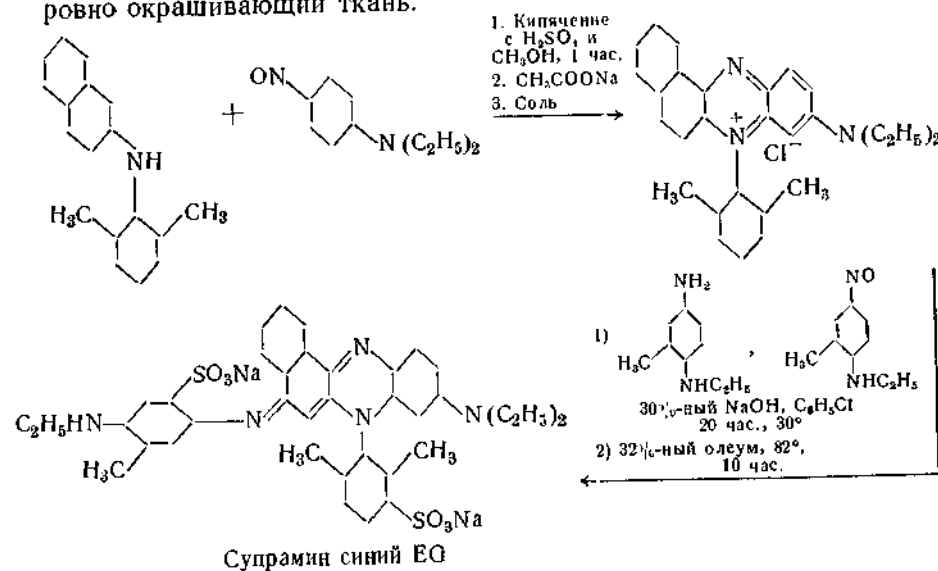
Некоторые Полярные синие красители являются аналогичными соединениями (например, VI).<sup>19</sup> Они могут быть приготовлены нагреванием сульфокислоты VII, получаемой обычными методами, с 4-аминодиметиланилин-3-сульфокислотой. Предполагают, что наличие новой сульфогруппы повышает прочность этих красителей.

<sup>19</sup> Герм. пат. 504331.



Получение кислотных красителей азинового ряда сульфированием в конечной стадии иногда затруднительно. Фирма IG утверждает,<sup>20</sup> что сульфирование протекает легче, если в красителе формулы VIII в кольце А имеются алкильные группы.

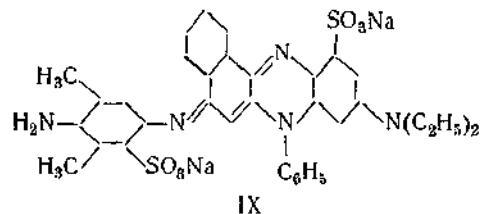
Это подтверждается получением по приведенной схеме<sup>4</sup> Супрамна синего EG (IG); это светопроочный кислотный краситель, ровно окрашивающий ткань.



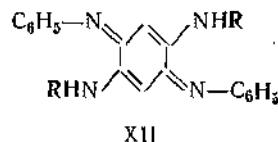
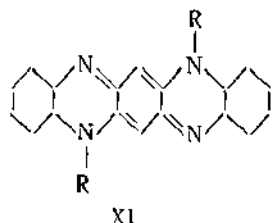
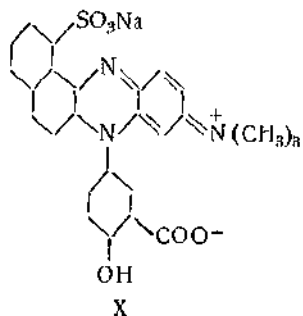
При бензоилировании красителя IX получается краситель с более чистым синим оттенком и повышенной прочностью к морской воде.<sup>21</sup>

<sup>20</sup> IG, англ. пат. 457448.

<sup>21</sup> IG, англ. пат. 461267.



По патенту ICI<sup>22</sup> красители такого типа с высшими алкильными группами в молекуле синтезируют, например из 1,3-дианилинонафталин-8-сульфокислоты и 4-амино-4'-алкилдианилино-2-сульфокислоты. При обработке двух молей аминосалициловой кислоты одним молем нафтол-, нафтиламин- или аминафтолсульфокислоты в присутствии бисульфита получают продукты конденсации с одним подвижным остатком аминосалициловой кислоты в молекуле.<sup>23</sup> Этот остаток аминосалициловой кислоты легко отщепляется и при конденсации с нитрозо-(вторичными или третичными) ароматическими аминами получают протравные кислотные азиновые красители типа X. Такие красители применяются для набивки ситца по хромовой протраве и дают прочные окраски от сине-фиолетового до красно-фиолетового цвета.<sup>24</sup>

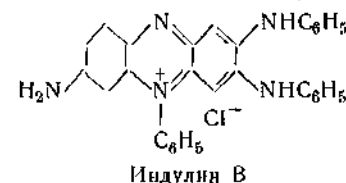
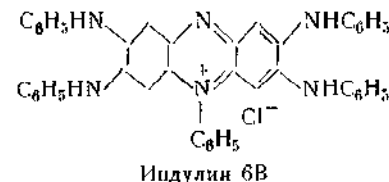
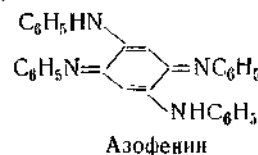


Флуориндиновые красители (XI) получают действием окислителей, например двуокиси свинца, пиролюзита или перманганата калия, на азофенины типа XII. Эти красители очень чувствительны к кислотам и щелочам и потому непригодны для крашения тканей. Однако фирма IG утверждает, что этот дефект до некоторой степени может быть устранен введением в их молекулу таких заместителей, как нитропроизводные бензольного ряда, или радикалов нафталинового, антрахинонового или пиренового ряда.<sup>25</sup> Сульфированные

диарилфлуориндиновые красители представляют интерес из-за их способности непосредственно окрашивать хлопок и вискозу в синие и зеленые оттенки, и являются новым классом субстантивных красителей.<sup>26</sup>

### ИНДУЛИНЫ И НИГРОЗИНЫ

Индулины — синие красители, получаемые нагреванием азосоединений, в частности аминоазобензола, с анилином и солянокислым анилином при 180° (Дэл и Каро, 1863; Купье, 1867).<sup>27</sup> Для этого можно применять концентрированные водные растворы; тогда степень посинения можно регулировать продолжительностью нагревания; с увеличением длительности нагревания получается все более синий оттенок. Образующаяся при этом сложная смесь нерастворима в воде, но растворяется в спирте. Сначала образуется Азофенин (дианил дианилинохинона), темно-красные кристаллы с т. пл. 240°. При дальнейшем нагревании со второй порцией анилина происходит конденсация и окисление; конечным продуктом является Индулин 6В.



Если желательно получить более красные оттенки (например, Индулин В и 3В), то реакцию ведут в спиртовом растворе и сокращают время нагревания. Трудно провести реакцию так, чтобы продукт реакции представлял собой индивидуальное вещество; поэтому продажные Индулины (CI 859—863) представляют собой смеси, которые стандартизируются по колористической пробе. Индулины могут применяться в качестве оснований, например, Основание прочно-синего RF (Основание индулина 5ВМ), который получают нагреванием аминоазобензола с хлористым железом и нитробензолом при 180° в течение нескольких часов и подщелачиванием едким натром.<sup>4</sup>

<sup>22</sup> ICI, англ. пат. 455693.

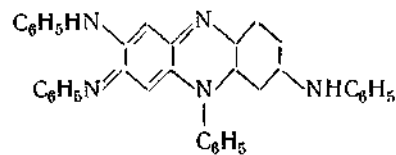
<sup>23</sup> Dugand, Huguenin, англ. пат. 437798.

<sup>24</sup> Англ. пат. 452346.

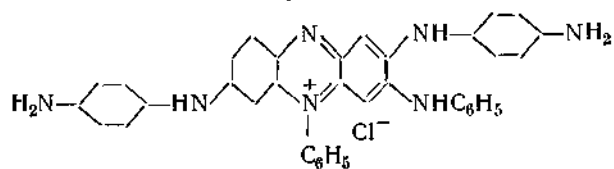
<sup>25</sup> Англ. пат. 442732.

<sup>26</sup> IQ, англ. пат. 452006.

<sup>27</sup> Mason, Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 4th ed., t. VI, стр. 467, London.



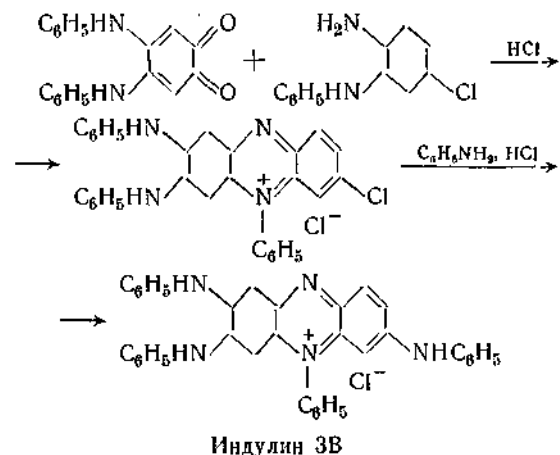
Основание прочно-синего RF



Индофенин

Если применяют диамин или нагревают спирторастворимые Индулины с *p*-диаминами, например с *p*-фенилендиамином или *p*-толуилендиамином, то получают более основные продукты, дающие растворимые в воде солянокислые соли (Индофенин, Ву; Толуиленовый синий GrE; CI 863). Сульфирование спирторастворимых индулинов приводит к образованию водорастворимых Индулинов, которые являются кислотными красителями (Прочно-синий, Твердый синий).

Строение основных компонентов индулинового плава выяснено Керманом, который синтезировал Индулин 3В по схеме:<sup>28</sup>



Индулин 3В

Он перевел Индулин 3В в Индулин 6В нагреванием с анилином, анилиновой солью и оксидом ртути.

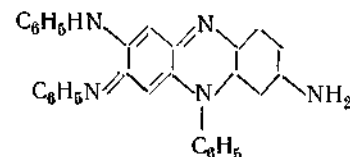
Индулины образуются в качестве побочных продуктов в фуксиновом плаве и при протекании ряда других реакций аминов и азосое-

<sup>28</sup> Helv. Chim. Acta 8, 661 (1925).

динений, например при конденсации аминоазосоединений с фенолами или хинонами, а также оксазосоединений с ариламинами. При взаимодействии аминоазобензолов или спирторастворимых индулинов с солянокислым бензидином получают прямые красители для хлопчатобумажных тканей, которые не нашли практического применения.

**Нигрозины** — черные красители, получающиеся нагреванием нитросоединений, например нитробензола или нитрофенолов, с анилином и солянокислым анилином в присутствии железа или хлористого железа. При изменении соотношений реагентов и времени нагревания получают синие или зеленые оттенки, соответствующие степени фенилирования. По окончании нагревания плав охлаждают, подщелачивают, удаляют избыток анилина нагреванием в вакуумной полочной сушилке, а оставшемуся основанию придают растворимость в спирте, переосаждая, если это требуется, из кислого раствора. Получаются спирторастворимые Нигрозины. Другой способ получения Нигрозина (Основание нигрозина CF нового, IG) заключается в нагревании аминоазобензола с соляной кислотой до полного удаления воды и спекания остатка при 130—135° в течение нескольких часов. Необходимо строго следить за временем и температурой нагревания, поскольку при более длительном спекании и при более высокой температуре получается более синий плав. Плав подщелачивают водным раствором едкого натра, основание выделяют и перегоняют с водяным паром до тех пор, пока содержание в нем анилина не станет меньше 2%. В Черном для кожи должно содержаться мало анилина; кроме того при большом содержании анилина в основании оно становится липким и трудно измельчается.

Нигрозины, подобно Индулинам, являются смесями азинов, но обычно более сложного состава. Они нерастворимы в воде, растворяются в спирте и переходят при сульфировании в водорастворимые Нигрозины. Примером простейшего Нигрозина является Нигрозин С новый



Нигрозин С новый

Индулины и Нигрозины взаимозаменяемые названия. Например, Основание индулина RM практически идентично Основанию нигрозина CF нового, а Основание индулина NF является смесью Основания нигрозина С и Основания прочно-синего R.<sup>4</sup>

Индулины и Нигрозины в основном применяются для окраски восков, гуталинов и типографских чернил, требующих дешевых красителей, растворимых в маслах. Спирторастворимые Индулины и Нигрозины применяются для окраски дерева и политуры. Индулины, растворимые в ацетине — ацетате глицерина (Ацетиновый синий) применяются в ситцепечатании; в качестве основных красителей для шелка и для хлопчатобумажных тканей по таннину Индулины обладают умеренной прочностью. Водорастворимые производные находят некоторое применение в крашении, особенно для крашения кожи. Ежегодное производство Нигрозинов в США превышает 1800 т.

Красители типа Нигрозина и Индулина могут быть улучшены; растворимость несulfированных красителей в лаковых растворителях, (например, бутиловом спирте и в пластификаторах) может быть повышена применением при их производстве *n*-анизида, *n*-фенетида или *n*-алкоксидифениламина вместо анилина или дифениламина<sup>29</sup> или нагреванием спирторастворимых Нигрозина или Индулина с *n*-фенетином.<sup>30</sup>

### АНИЛИНОВЫЙ ЧЕРНЫЙ

Открытый Лайтфутом (1860—1863) процесс получения Анилинового черного путем окисления анилинового масла на волокне до сих пор является очень ценным методом получения глубоких и прочных черных окрасок на хлопке, особенно в ситцепечатании. Анилиновый черный получается также в кристаллическом состоянии и применяется в качестве пигмента. По прочности к свету и хлору анилиновый черный выдерживает сравнение с большинством дорогих черных кубовых красителей. Сернистый черный дешевле и удобнее в применении, чем Анилиновый черный, не уступает ему по светопрочности; однако большим его недостатком является малая прочность к хлору и нестойкость при хранении. К недостаткам же Анилинового черного относятся необходимость специальной установки для крашения, тщательное наблюдение за процессом, а также то, что в условиях кислотного окисления неизбежно происходит ослабление волокна. Тем не менее, при строгом контроле ослабление волокна может быть снижено до минимума. Кроме того, некоторое ослабление прочности целлюлозы, происходящее при крашении Анилиновым черным, может быть обнаружено немедленно, в противоположность действию Сернистого черного, который при крашении совершенно не влияет на волокно, но спустя несколько месяцев вызывает постепенно прогрессирующее его разрушение. Поскольку при крашении Анилиновым черным на волокне образуется нерастворимый краси-

тель подобно тому, как это происходит в случае лежания крашения, хорошая прочность к трению может быть достигнута только при точном соблюдении режима крашения и последующей обработки. Некоторые марки Анилинового черного зеленеют в восстановительной атмосфере (например, при действии сернистого газа), что вызывается наличием продуктов неполного окисления. «незеленеющий черный» может быть получен при доведении процесса окисления до конца; однако переокисление вредно, так как приводит к появлению бронзирования, не говоря уже об опасности разрушения волокна.

Существует много способов крашения и печати Анилиновым черным, основанных на общем принципе окисления анилина до азина сложного строения при помощи окислителя, минеральной кислоты и переносчика кислорода. Эти способы могут быть классифицированы в соответствии с применяющимся катализатором (например, ванадиевый черный) или по способам обработки (накрашенный, вызревающий и запарной черные).

Применяются три основных способа крашения Анилиновым черным, в которые вносят ряд второстепенных видоизменений.

1. Первый способ простейший, но наименее удовлетворительный так как получающаяся черная окраска зеленеет и обладает малой прочностью к хлору и трению. Это однованный способ, применяющийся для крашения пряжи («накрашенный черный»). По этому способу непосредственно перед началом крашения к раствору бихромата добавляют раствор анилина, соляной кислоты и серной кислоты; можно добавлять также сульфат меди или ацетат железа. Пряжу сначала обрабатывают на холоду, а затем повышают температуру примерно до 70° (или до кипения, если требуется красноватый оттенок); затем пряжу отмывают от кислоты водой и мылят.

2. Второй способ — крашение «вызревающим черным» — является наиболее важным для крашения хлопка и дает окраски с максимальной общей прочностью. Красильная ванна состоит из анилинового масла, солянокислой соли анилина, хлората натрия, хлористого аммония (в качестве источника кислоты), ацетата алюминия и соли меди или ванадия в качестве переносчика кислорода. Основной особенностью этого способа является необходимость вести крашение в деревянных или керамических сосудах. Ткань в кусках плюсоют этим раствором на плюсовке, затем сушат и быстро пропускают при 60—70° через зрельник, где происходит окисление под действием горячего влажного воздуха.

3. Способ получения «запарного черного» или «цианистого черного» применяется для набивки ситца. Обычно окислителем служит хлорат натрия, а переносчиком кислорода — железистосинеродистый калий. Материал, предназначенный для крашения или набивки, сушат и запаривают в быстродействующем зрельнике в течение не-

<sup>29</sup> Geigy, англ. пат. 467085.

<sup>30</sup> Geigy, англ. пат. 467093.

скольких минут. Для того, чтобы завершить окисление, необходимо последующее хромирование.

Добавка *p*-аминодифениламина (MLB, 1892) или небольших количеств *p*-фенилендиамин или *p*-аминофенола (Грин, 1908) способствует получению незеленеющей окраски. В процессе Грина плюс не содержит окислителя, так как окисление происходит достаточно полно во время окисления воздухом в зрельнике и при последующем хромировании. Однако эти видоизменения основного процесса теперь не применяются.

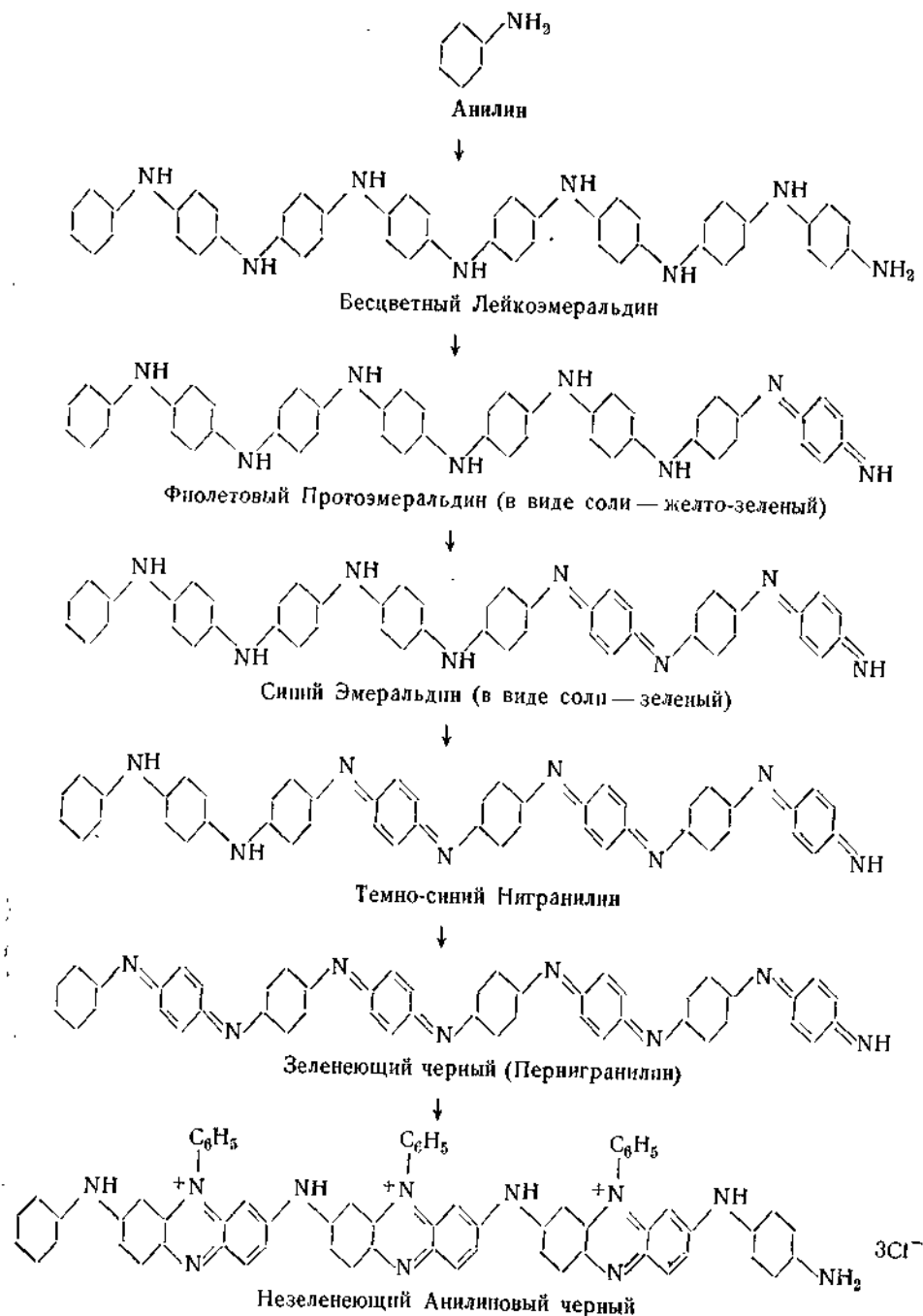
Анилиновый черный и подобные ему черные красители, полученные в твердом состоянии, применяются как пигменты. Пигмент черный экстра (IG) получается окислением анилина и неочищенного ксилидина в солянокислом растворе бихроматом натрия в присутствии сульфата меди. Пигмент содержит хром и медь. После удаления металлов при помощи разбавленной серной кислоты продукт поступает в продажу под названием Пигмент черный концентрированный. Другие марки получаются из одного анилина, анилина в смеси с *o*-толуидином и т. д.<sup>31</sup>

Химия Анилинового черного изучалась Вильштеттером<sup>31</sup> и Грином.<sup>32</sup> Окисление анилина протекает в три ясно различимые стадии:

- 1) образование зеленого Эмеральдина, являющегося солянокислой солью синего аминина;
- 2) превращение Эмеральдина в синий Нигранилин, который может быть обратно переведен в Эмеральдин восстановлением;
- 3) окончательное окисление Нигранилина в незеленеющий черный.

Элементарный состав Анилинового черного соответствует эмпирической формуле  $(C_6H_5N)_x$ , а интенсивное восстановление дает 4,4'-диаминодифениламин. Вильштеттер нашел, что Пернигранилин или зеленеющий черный (один моль) может быть окислен до хинона (7 молей) и гидролизован кислотой до аммиака (один моль), подтвердив этим предположение о полииндаминной структуре и длине цепи. В примененных им условиях монозамещенное бензольное кольцо, находящееся на одном конце цепи, не окисляется до хинона. Грин подтвердил предложенное Вильштеттером строение незеленеющего черного, показав, что он может быть получен из Пернигранилина, приготовленного на холоду, последующей обработкой его анилиновой солью и хромовой кислотой. Применение *p*-броманилина показало также, что превращение Пернигранилина в Анилиновый черный заключается в присоединении трех анилиновых остатков.

### Анилиновый черный

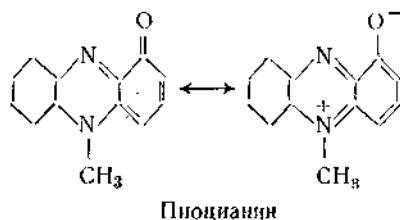
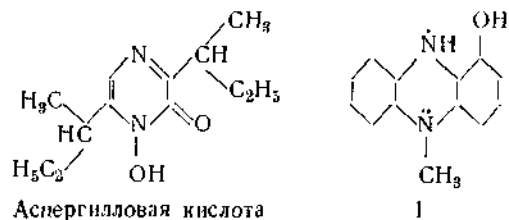


<sup>31</sup> Willstätter и сопр., Ber. 40, 2665 (1907); 42, 2147, 4118 (1909).

<sup>32</sup> Green и сопр. J. Soc. Dyers Colourists 29, 105 (1913).

## АЗИНЫ, ВСТРЕЧАЮЩИЕСЯ В ПРИРОДЕ

Ярко-желтая аспергилловая кислота — антибиотик плесени *Aspergillus flavus* — является 1'-окси-3,6-диалкил-2-пиразоном.<sup>33</sup> Среди пигментов, производимых бактериями, имеются азиновые производные, например синий Пиоцианин — продукт, вырабатываемый *Bacillus pyocyaneus*. На основании определения парамагнетизма перхлората Пиоцианина и изучения других его свойств показано, что в водном растворе лейкосоединение находится в виде иона семихинона (1).<sup>34</sup>



Пиоцианин синтезирован из монометилового эфира пирогаллола и *o*-фенилендиамина.<sup>35</sup> Хлорографин — зеленый пигмент *Bacillus chlorophis*, имеет хингидронную структуру; он получается синтетически присоединением амида феназин- $\alpha$ -карбоновой кислоты к амиду дигидрофеназин- $\alpha$ -карбоновой кислоты.<sup>36</sup> Иодинин, пурпурный пигмент *Chromobacterium iodinum*, является бис-*N*-оксидом диоксифеназина. По спектру абсорбции он напоминает Ализарин, но химические свойства указывают на то, что две оксигруппы в его молекуле находятся в положениях 1 и 6.<sup>37</sup>

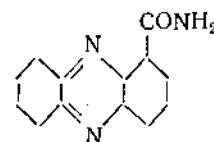
<sup>33</sup> Dutcher, Wintersteiner, J. Biol. Chem. 155, 359 (1944).

<sup>34</sup> Kuhn, Schön, Ber., 63, 1537 (1935).

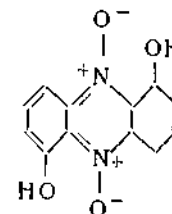
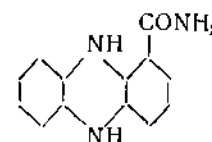
<sup>35</sup> Surrey, Org. Syntheses 26, 86; Wrede, Strack, Ber. 62, 2053 (1929).

<sup>36</sup> Kögli и др. Ann. 497, 265 (1932).

<sup>37</sup> Clemo, McIlwain, JCS 479 (1933); McIlwain, ibid. 322 (1943); Clemo, Daglish, JCS 1481 (1950).

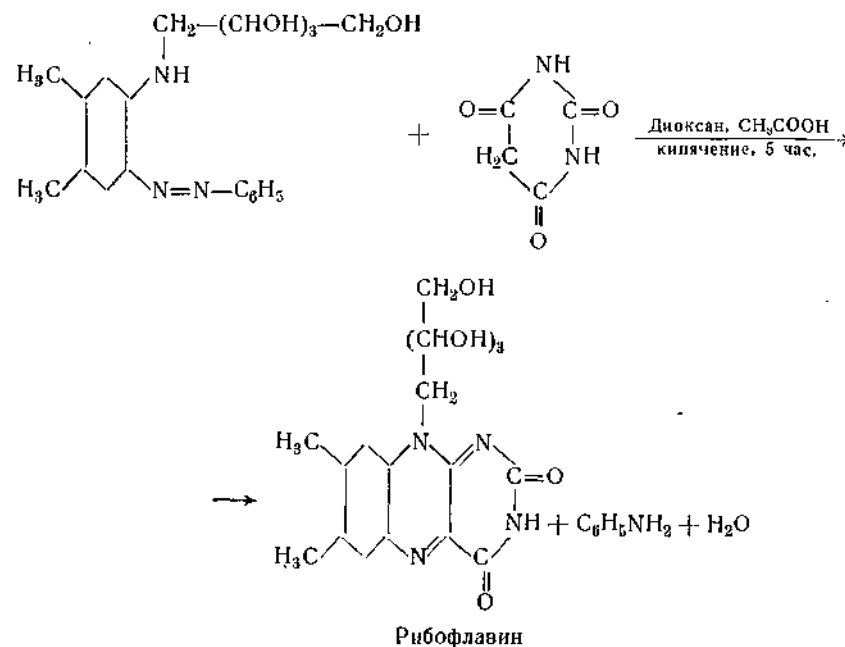


Хлорографин



Иодинин

Рибофлавин (витамин В<sub>2</sub>) представляет собой производное хин-оксалина и является типичным представителем водорастворимых, флуоресцирующих желтых пигментов (лиохромы), встречающихся в зеленых листьях, молоке и других природных продуктах. Он может быть синтезирован методом, сходным с одним из основных методов синтезов азинов (см. Индулиновый алей). 4-Рибитиламино-5-бензолазо-*o*-ксилол реагирует с барбитуровой кислотой, восстанавливаясь до производного *o*-фенилендиамина, в то время как барбитуровая кислота окисляется до аллоксана. Затем эти два продукта конденсируются с образованием Рибофлавина.<sup>38</sup>

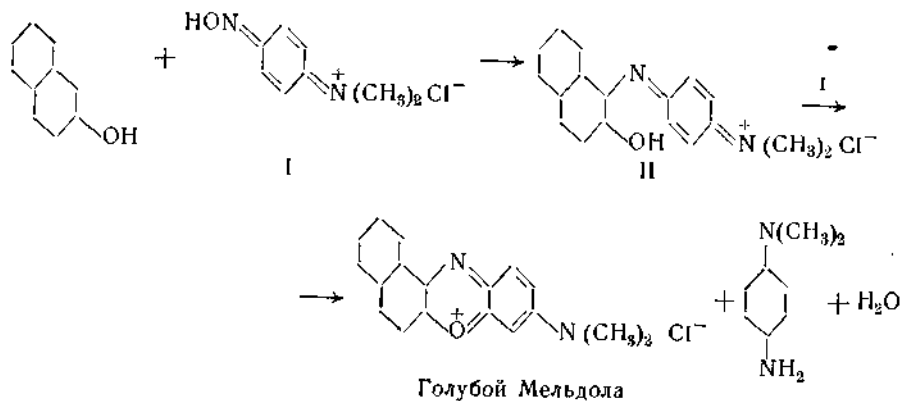


<sup>38</sup> Tischler и др., JACS 69, 1487 (1947); см. также Bergel, Cohen, Wypnie, англ. пат. 550836.

## ОКСАЗИНЫ

По способу крашения оксазины<sup>39</sup> относятся к трем типам красителей: основным, хромпротравным и субстантивным для хлопка. Большинство этих красителей синие. Основные красители этого класса применяются в ситцепечатании для получения окрашенных вытравок по грунту из азокрасителей, поскольку оксазины восстанавливаются щелочным гидросульфитом до лейкосоединений, из которых красители регенерируются при окислении. Оксазиновые красители разрушаются окислителями, например хлоратами, и поэтому могут применяться для получения белых вытравок. Хромпротравные красители (класс Галлоцианина), представляющие ценность для крашения как хлопка, так и шерсти, а также светопрочные прямые красители для хлопка (некоторые марки Сириус супра-синего и фиолетового) имеют гораздо большее значение, чем основные оксазины.

Мельдола (1879) описал первый оксазиновый краситель, Голубой Мельдола, получающийся нагреванием двух молей  $\beta$ -нафтола с избытком (тремя молями) солянокислого *n*-нитрозодиметиланилина (I). Третий моль действует как окислитель, переводящий промежуточный индофенол (II) в оксазин. *n*-Аминодиметиланилин, являющийся побочным продуктом, регенерируется.



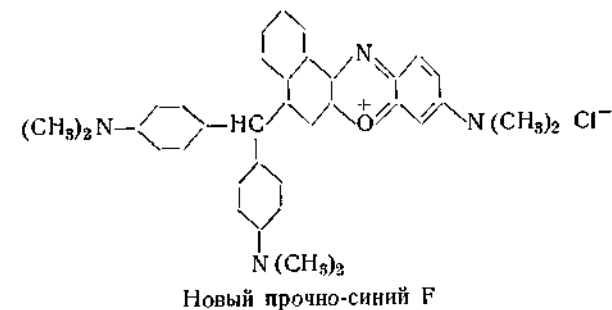
Продуванием воздуха через реакционную смесь окисление может быть ускорено и выход красителя повышен. Двойная соль с хлористым цинком получается добавлением смеси солянокислого нитрозодиметиланилина, хлористого цинка и спирта к спиртовому раствору  $\beta$ -нафтола в тщательно контролируемых условиях, при кипячении в течение нескольких минут.<sup>4</sup> Голубой Мельдола (CI 909) (Новый синий R) (Прочно-новый синий 3R фирмы IG, являющийся двойной солью с хлористым цинком) одно время ценился как заменитель индиго в крашении и в ситцепечатании, а также как дешевый яркий

<sup>39</sup> Coffey, Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 4th ed., т. IX, стр. 149, London.

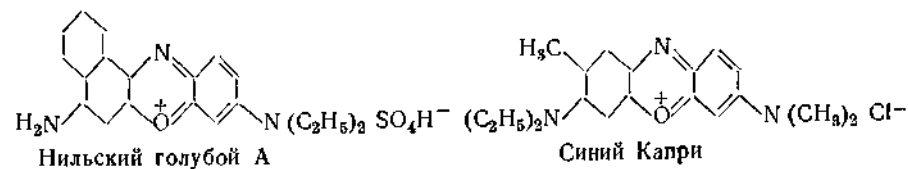
основной краситель для подцветки кубовых синих. Но теперь он представляет мало интереса для таких целей из-за малой прочности к свету и к щелочам. Тем не менее он до сих пор широко применяется для крашения кожи и имеет некоторое значение в вытравной печати по ситцу. Сухой краситель действует на слизистую оболочку. Голубой Мельдола легко конденсируется с основаниями, например с *n*-аминодиметиланилином, вступающим в 4-положение нафталинового остатка. Так, если взять больший избыток соединения I в синтезе Голубого Мельдола и увеличить время обработки, то получается Новый синий В (CI 910), который красит в более интенсивный синий цвет, чем Голубой Мельдола и более прочен к свету.



Аналогично протекает реакция Голубого Мельдола с диметиламином, причем образуется Новый метиленовый синий GG (CI 911). Голубой Мельдола может конденсироваться также со вторичными спиртами. Так, конденсируясь с гидролом Михлера, он дает Новый прочно-синий F.



Однако эти интересные реакции не приводят к имеющим практическое значение красителям. Нильский голубой А, получаемый конденсацией  $\alpha$ -нафтиламина с 3-окси-4-нитрозодиметиланилином, применяется как бактериологическая краска; аминогруппа легко гидролизуется с образованием феноксазона, который окрашивает нейтральный жир в красный цвет, а азотистые вещества — в синий.

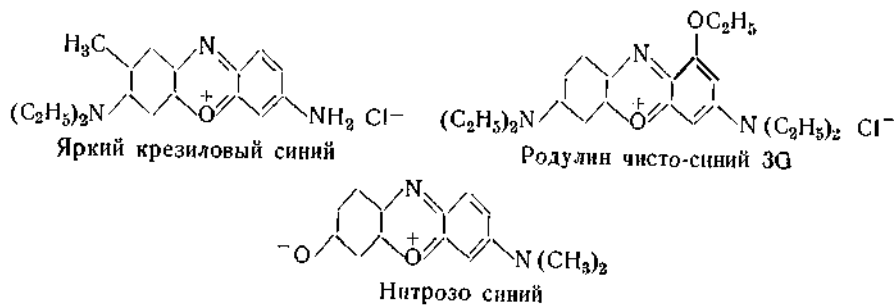




Аналогичным путем из *N*-этил- и *N*-бензил-*α*-нафтиламина получают Нильский голубой ВХ<sup>9</sup> и Нильский голубой 2В (СI 914). Эти основные красители представляют некоторый интерес для крашения и печати вследствие яркости их оттенков. Частичным гидролизом таких нафтофеноксазинов были получены красители специального назначения, применяемые для окраски цитологических работ. Некоторые оксазины (например, Нильский голубой 2В) красят раковые клетки и препятствуют их росту.<sup>40</sup>

Красители от синего до черного цвета, применяющиеся для крашения ацетилцеллюлозного волокна, получают конденсацией солянокислых *n*-нитрозодиметил- или диэтиланилинов с 1,5-диоксинафталином в водно-спиртовом растворе, содержащем не менее 30% воды, предпочтительно с добавкой двуокиси марганца в качестве катализатора. Присутствие воды необходимо; в противном случае получаются серые красители.<sup>41</sup>

Первым оксазиновым красителем был нафтофеноксазин. Феноксазины были получены несколько позже и некоторые из них оказались ярче и прочнее, чем производные нафталина. Феноксазин (т. пл. 156°), родоначальное соединение красителей этого класса, может быть получен нагреванием *o*-аминофенола или его солянокислой соли с пирокатехином при 260°. <sup>42</sup> Синие Капри (Бендер, 1890) (L; СI 876), полученные из *n*-нитрозодиакиланилинов и диалкиламино-*p*-крезола, являются основными красителями, которые дают яркие синие оттенки умеренной прочности к стирке; на ацетатном шелке они дают светопрочные окраски. Яркий крезильовый синий ВВ (СI 877), — аналогичный краситель, применявшийся раньше в ситцепечатании для получения вытравок по таниновой протраве и для крашения ацетилцеллюлозы, получается конденсацией 2-диэтиламино-5-нитрозо-*p*-крезола с *n*-фенилендиамином



Родулин чисто-синий 3G получается нитрозированием диэтил-*m*-фенетидина и конденсацией с *m*-диэтиламинофенолом. Более чистый

<sup>40</sup> Sloviter, JACS, **71**, 3360 (1949).

<sup>41</sup> Bedford, англ. пат. 428143.

<sup>42</sup> Bernthsen, 1887; Kehrmanн, Neil, Ber. **47**, 3107 (1914).

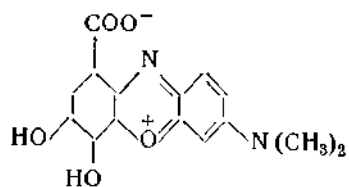
краситель, почти не содержащий соли, поступающий в продажу под названием Сапон прочно-синий 3G, применяется для окраски лака.<sup>4</sup>

Реакция Мельдола протекает так легко, что оксазиновые красители могут быть получены непосредственно на волокне. Так, при печати по хлопчатобумажным тканям загущенной смесью резорцина, соединения I, щавелевой кислоты и танина с последующей запаркой образуется Нитрозо-синий, который одновременно фиксируется под влиянием протравного действия танина.

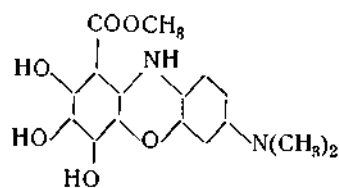
Наиболее важными красителями оксазинового класса являются Галлоцианины. Галлоцианин (Кехлин, 1881; СI 883) получается с 95%-ным выходом при кипячении металольного раствора галловой кислоты и избытка соединения I. По неустановленной до сих пор причине метанол, применяющийся как растворитель, не может быть заменен этанолом. Галлоцианин ВS является бисульфитным соединением. Галлоцианин красит по хромовой протраве в фиолетовый цвет; поскольку он обладает свойствами как основного так и кислотного красителя, то он лучше всего фиксируется при применении комбинированной протравы: таниновой кислоты и металлической соли. Красители этого типа представляют ценность для ситцепечатания и большей частью применяются в сочетании с танином и ацетатом хрома. Они применяются также для крашения шерсти, хотя глубокие и яркие синие выкраски по хромовой протраве обладают лишь умеренной прочностью. Для крашения шерсти Галлоцианин может применяться в виде сульфокислоты лейкосоединения; Галлоцианин MS (СI 885) получается сульфированием лейкогаллоцианина, а Яркий галлоцианин (Хромцианин V; СI 888) — нагреванием Галлоцианина с водным раствором бисульфита натрия в автоклаве.

Метилловый эфир Галлоцианина, получающийся из метилового эфира галловсой кислоты, является сине-фиолетовым красителем (цвет чернослива), который применяется в ситцепечатании с вытравкой хлоратом. Производное Галлоцианина, получаемое из амида галловой кислоты, поступает в продажу в виде растворимого бисульфитного соединения, Галламина синего (DH; СI 894). Аналогичным красителем, получаемым из анилида галловой кислоты, является Галланил фиолетовый (СI 896). Часто для ситцепечатания удобнее применять лучше растворимые лейкосоединения. Красители марки Модерн (DH) выпущены специально для этой цели и широко применяются в ситцепечатании по хромовой протраве, особенно для хлоратных вытравок. Модерн фиолетовый (DH) получается восстановлением Галламина синего сернистым натрием и кислотой. При пропускании пара через раствор лейкогаллоцианина и сульфата натрия происходит отщепление карбоксильной группы и образуется краситель Модерн фиолетовый N (де ля Гарп, 1907; СI 881), который может быть высолон в виде хлоргидрата. Модерн гелиотроповый DH (СI 882) получается конденсацией амида галловой

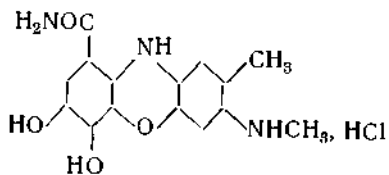
кислоты с 5-нитрозо-N-метил-о-толуидином и восстановлением получающегося продукта до лейкосоединения.



Галлоцианин

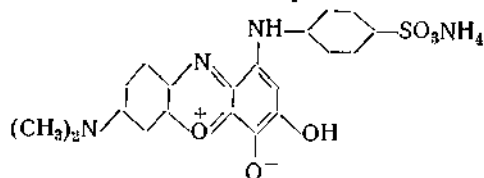


Модерн азурин DH



Модерн гелиотроповый DH

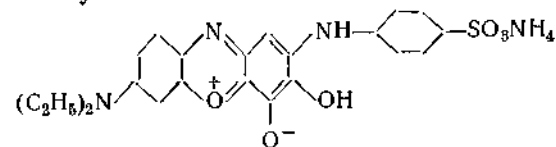
Небесно-голубой В готовится из *n*-нитрозодиэтиланилина и амида галловой кислоты, а Небесно-голубой мета является его гомологом, получаемым из нитрозодиэтил-*m*-толуидина. <sup>4</sup> Модерн синие (CI 886) получают действием на Галлоцианины формальдегида, обработкой водой или кислотой при 100—200° и восстановлением до лейкосоединения. Цианазурин (CI 887) является продуктом восстановления арилированных галлоцианинов. Модерн азурин DH (CI 899) дает яркие синие оттенки по хромовой протраве. Он получается сложной реакцией, по которой сначала анид Галлоцианина нагревается со спиртовым раствором хлористого водорода, а затем восстанавливается. Если через горячую смесь анилина и хлоридрата Галлоцианина продувать воздух, то карбоксильная группа в молекуле Галлоцианина замещается остатком анилина, а аммонийная соль продукта последующего сульфирования является кислотно-протравным красителем для шерсти, — Дельфином синим В (CI 878).



Дельфин синий В

Он может применяться также для печати хлопчатобумажных тканей по хромовой протраве. Если вести конденсацию с анилином на холоду, то остаток анилина вступает в молекулу Галлоцианина

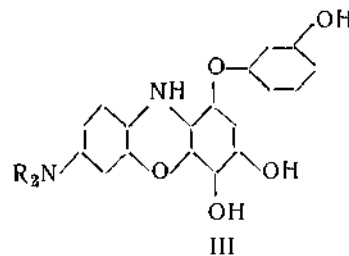
в соседнее с карбоксильной группой свободное положение. Карбоксильная группа может быть удалена последующим нагреванием до 100°. Сульфирование получающегося продукта дымящей серной кислотой дает Хромазури Е или G (DH; CI 879). Этот краситель более широко применяется, чем Дельфин синий В. В качестве хром-протравного красителя для шерсти и красителя для ситцепечатания по хромовой протраве он дает такие же яркие синие оттенки как Метиленовый голубой.



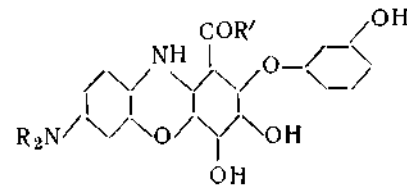
Хромазури Е или G

Галланил синий (CI 897) получается обработкой Галланила фиолетового анилином.

Галлоцианин и его производные конденсируются с резорцином так же, как с анилином, с вытеснением из молекулы Галлоцианина карбоксильной группы или вступлением остатка резорцина в соседнее с ней положение, в зависимости от условий. Феноцианины (III и IV; CI 902), которые красят по хромовой протраве в синие цвета, напоминающие индиго, получают при кислотной конденсации, а Ультрацианин В (CI 901) — при щелочной конденсации.

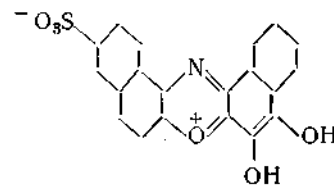


III



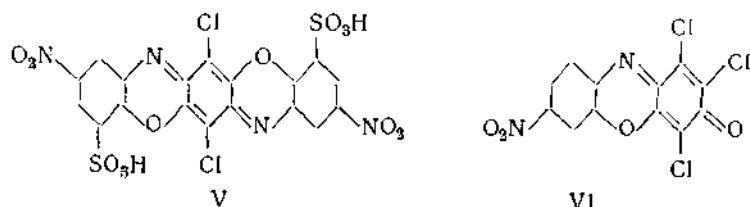
IV

Ализариновый зеленый G (CI 917) красит шерсть по хромовой протраве в голубовато-зеленый цвет. Он получается при кипячении водно-щелочного раствора 1,2-нафтохинон-4-сульфокислоты и 1-амино-2-нафтол-6-сульфокислоты.

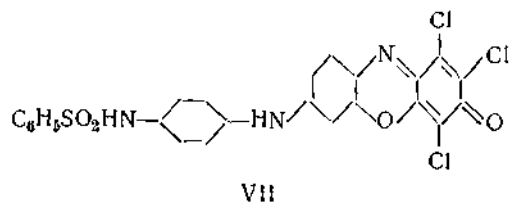


Ализариновый зеленый G

Взяты патенты на красители ряда Галлоцианина с аминоэтан- и аминопропансульфо группами в молекуле. Они готовятся обычным путем, например конденсацией *p*-нитрозофенилэтилтаурина с галловой кислотой или ее амидом.<sup>43</sup> По имеющимся данным эти красители пригодны для печати, для которой в основном и применяются галлоцианиновые красители. Диариламинобензохиноны, получающиеся конденсацией хлоранила с аминами, могут циклизироваться при окислении в оксазины. Если применять производные *o*-аминофенола, то замыкание оксазинового кольца происходит с отщеплением воды. Обычно *o*-аминофенолы, в молекуле которых не имеется нитро групп, не образуют оксазинов. Если 4-нитро-2-аминофенол-6-сульфокислоту конденсировать с хлоранилом и подвергнуть циклизации в серной кислоте, то образующийся продукт (V) окрашивает хлопок в коричнево-оранжевые цвета. Из 5-нитро-2-аминофенола (1 моль) и хлоранила (1 моль) может быть получено соединение VI.<sup>44</sup>



Новые хиноновые кубовые красители типа VII с сульфамидной группой в молекуле красят в красновато- и зеленовато-синие цвета и, по имеющимся данным, особенно пригодны для механического крашения.<sup>45</sup>



При нагревании с хлористым бензоилом *o*-алкокси производные дианилинобензохинонов циклизуются в оксазины с отщеплением спирта. Так, дианизидин дает красный краситель, который после сульфирования непосредственно красит хлопок. Такой метод синтеза рекомендуется для получения особенно чистых продуктов.<sup>46</sup>

<sup>43</sup> IG, англ. пат. 417875; 436096.

<sup>44</sup> IG, англ. пат. 411132.

<sup>45</sup> IG, англ. пат. 399583.

<sup>46</sup> Brunner, Thless, англ. пат. 416887.

1,3-Динитрофеноксазин (золотисто-оранжевый) и 1,3-динитрофено-тиазин (золотисто-коричневый) применяются для крашения ацетилцеллюлозы.<sup>47</sup>

### ПРЯМЫЕ КРАСИТЕЛИ ДИОКСАЗИНОВОГО РЯДА ДЛЯ ХЛОПКА

Новым и очень важным открытием в области оксазиновых красителей (Кренцлейн, Грейне и Тиле, 1928) является получение прямых красителей для хлопка, обладающих исключительной прочностью к свету. Яркие синие красители, являющиеся диоксазинами, получают конденсацией соответствующих полициклических аминов с хлоранилом и последующим сульфированием получающихся продуктов.<sup>48-50</sup> Так, Сириус супра-голубой FFR или FFRL (прежде называвшийся Сириус ярко-голубой RL<sup>51</sup>) готовится конденсацией двух молей 3-амино-N-этилкарбазола (VIII) с одним молем хлоранила. Промежуточно образующийся динимин (IX) циклизуется под действием бензолсульфохлорида в диоксазин (Основание пигмента прочно-фиолетового R), который сульфировается до три- или дисульфокислоты. Краситель представляет собой натриевую соль. Во избежание появления красноватого и тупого оттенка необходимо при сульфировании применять чистую, не содержащую железа серную кислоту и тщательно контролировать течение реакции.

Фирма IG ежегодно выпускает 35000 кг Сириус супра-голубого, который обладает прочностью к свету, равной 7.<sup>50</sup>

Сириус светло-голубой FFGL тоже получается конденсацией соединения VIII с хлоранилом, но в пиридиновом растворе. Амин (200 кг), хлоранил (137 кг) и пиридин (2000 кг) размешивают по одному часу при 0°, затем при 15° и наконец при 80°. Медленно охлаждают до 20°, продукт фильтруют, промывают и сушат при 40—45°. Эту температуру не следует превышать, так как в продукте конденсации (224 кг) содержится кристаллизационный пиридин (19—20%), который необходим для следующей стадии реакции. Замыкание кольца и сульфирование происходят одновременно при нагревании продукта с 99,8% серной кислотой, взятой в 20-кратном по весу количестве, при 95—100° в течение 6—7 часов. После добавления измельченного льда сульфокислоту отфильтровывают, промывают насыщенным раствором поваренной соли, растворяют в растворе карбоната натрия и высаливают. Продажный краситель содержит 41,5% чистого красителя, подкрашенного Сириус супра-зеленым ВВ, и доведен поваренной солью, ацетатом натрия и щелоком Т до концентрации типа.

<sup>47</sup> O'Prin, Law, ам. пат. 2464885.

<sup>48</sup> Подробное описание метода получения см. BIOS, 960.

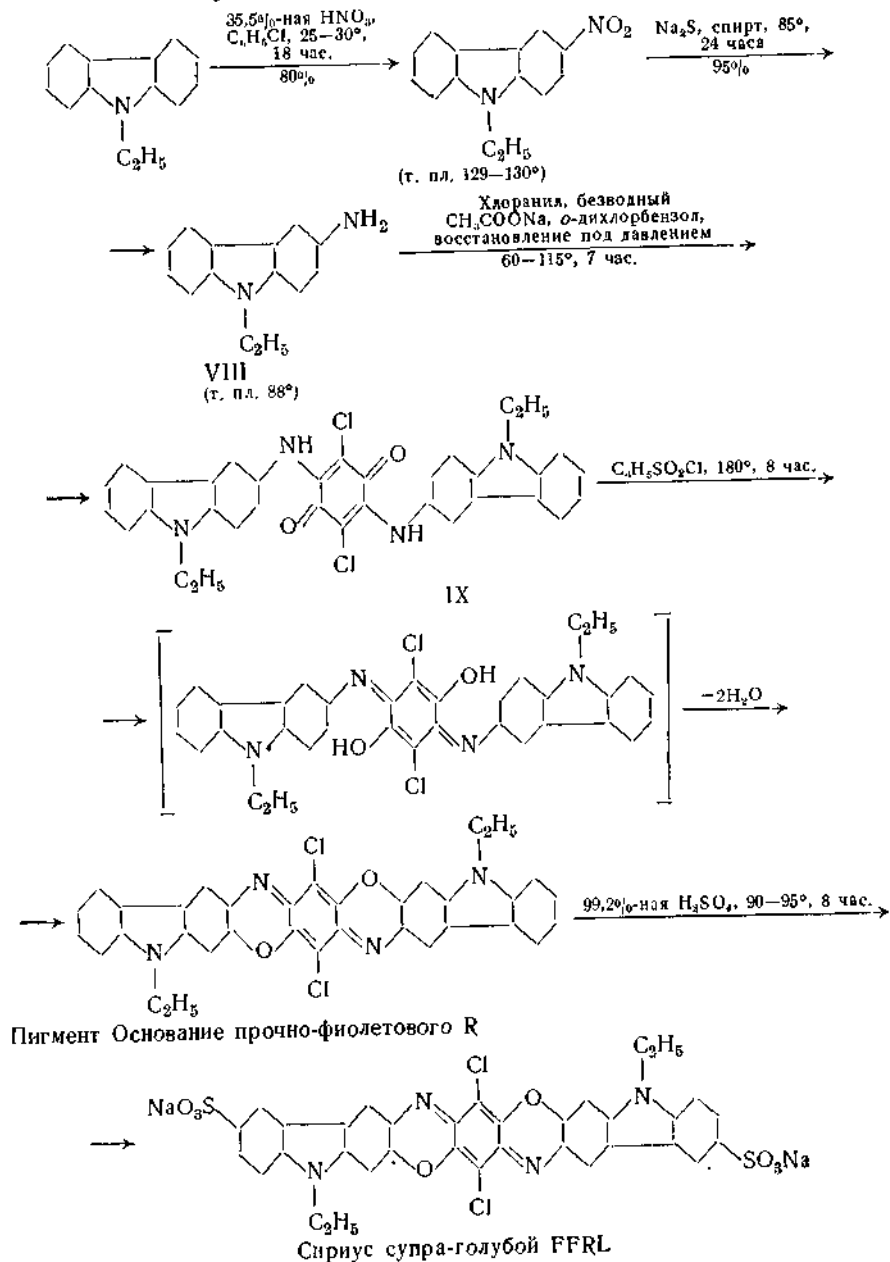
<sup>49</sup> MLB, англ. пат. 8886 (1912); IG, англ. пат. 313094.

<sup>50</sup> FIAT, 1313, III.

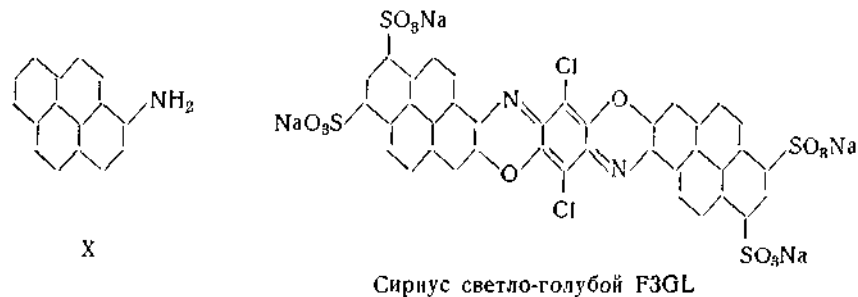
<sup>51</sup> Сириус супра-голубой известен также под названием Сириус ярко-голубой и Сириус светло-голубой.

## СХЕМА I

## Получение Сириуса супра-голубого FFRL



Сириус светло-голубой F3RL, диоксазиновый краситель<sup>52</sup> из 3-аминокарбазола и хлоранила, по-видимому, вытеснен его N-этильным производным — Сириус светло-голубым FFRL. Если хлоранил конденсировать с 3-аминокарбазолом в среде хлорфенола и циклизацию проводить концентрированной серной кислотой, то образуется Сириус ярко-фиолетовый F3BL.



Сириус светло-голубой F3GL получается из 1-аминопирена (X) и хлоранила. Пирен в виде 40%-ной водной пасты нитруется 22%-ной азотной кислотой (четырекратным количеством от веса сухого пирена) при 40—45° в течение 8 часов. Решающее значение имеет крепость азотной кислоты, которая не должна содержать примеси железа. Желто-коричневый 1-нитропирен (т. пл. 148—150°) восстанавливается в амин гидросульфитом натрия (примерно равным по весу количеством) в кипящем водном этаноле в течение 7 часов. После разбавления и охлаждения реакционной массы выкристаллизовывается 1-аминопирен (X, т. пл. 116—117°). Конденсация соединения X с хлоранилом проводится в среде *o*-хлорфенола — этанола в присутствии ацетата натрия при 0—25° в течение 20 часов. Полученный продукт («Пиранил») собирают, сушат при 100° и очищают, восстанавливая его до лейкосоединения фенилгидразинном в кипящем хлорбензоле. После охлаждения лейкосоединение отфильтровывают и вновь окисляют до Пиранила нагреванием с нитробензолом при 190° в течение около часа. После отгонки нитробензола с паром собирают коричневый продукт, имеющий вид тонких, нитевидных кристаллов, плавящихся при 331—332°, сушат его и циклизуют в «Пироксазин» действием *n*-толуолсульфохлорида в  $\alpha$ -хлорнафталине при 260°. Ввиду опасности разложения при такой высокой температуре в процессе периодического действия применяется специальный метод с нагреванием на дифенилоксидной бане. Вода из реакционной массы непрерывно отгоняется. Затем пироксазин отфильтровывают на нутче, сушат и сульфатируют действием 15-кратного по весу количества моногидрата при 20° в течение 36—40 часов. Натриевую соль выделяют обычным методом.

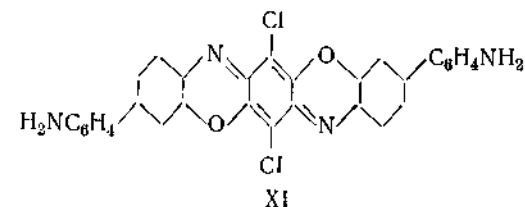
В приведенной формуле Сириус светло-голубого F3GL показаны вероятные положения сульфогрупп. Смесь Сириус светло-голубого F3GL и желтого красителя, получаемого окислением 2-*n*-аминофенил-6-карбоксибензотиазолсульфокислоты гипохлоритом, называется Сириус светло-зеленый GGL или GG. Сириус светло-фиолетовый FFR или FRL получается из хлоранила и 2-аминофлуорена.<sup>51</sup>

Сириус светло-голубой FF2GL — диоксазиновый краситель, получаемый нагреванием 4-аминодифениламино-2-сульфокислоты (100 ч.) и хлоранила (47 ч.) с окисью магния (17,5 ч.) при 60° в течение 6 часов; затем основание сульфорируют 8,3%-ным олеумом при 50—55°.<sup>52,53</sup> Применяя в этой конденсации 4-хлор-4'-аминодифениламин-2'-сульфокислоту, получают Сириус светло-голубой FFB (ранее FFBL), который красит в красновато-синие тона (прочность к свету 5).<sup>51</sup>

Большая активность фирмы IG в поисках новых красителей диоксазинового ряда говорит о потенциальной ценности красителей этого типа. Вместо того чтобы вводить сульфогруппу в молекулу диоксазиновых красителей проведением конденсации в серной кислоте или сульфированием продукта конденсации, можно брать в качестве исходного продукта сульфированные первичные ароматические амины. При конденсации сульфированных первичных аминов более чем с двумя конденсированными ядрами в молекуле (например, 3-амино-9-этилкарбазолсульфокислоты) с хлоранилом в концентрированной или дымящей серной кислоте или в хлорсульфоновой кислоте в присутствии окислителей получают синие оксазиновые красители с более высокими выходами, чем при проведении конденсации несulfированных аминов и сульфирования.<sup>53</sup> Прочные синие красители получают конденсацией аминодифениламинсульфокислот с хлоранилом.<sup>54</sup>

В ряде патентов фирмы IG<sup>55</sup> описано получение диоксазиновых красителей из диариламино-*n*-бензохинонов или 2-ариламино-5-алкокси-*n*-бензохинонов, а также методы получения этих промежуточных продуктов. Так, при взаимодействии галогенированных *n*-бензохинонов, спирта и связывающего кислоту агента происходит замещение одного атома галоида алкоксильной группой и образуются алкокси-галоген-*n*-бензохиноны. Последние конденсируются с аммиаком или первичными аминами, причем происходит замещение еще одного атома галоида, после чего полученные продукты могут быть подвергнуты конденсации с другим амином; при этом происходит замещение алкоксильной группы и образуются производные несимметричного диамино-*n*-бензохинона.<sup>56</sup> В этих патен-

тах описывается большое число различных промежуточных продуктов. Диоксазиновые красители могут быть получены также из 5-галоген-2-ариламино-*n*-бензохинонов и какого-либо ариламина, образующего несимметричный диариламино-*n*-бензохинон. Сульфированный краситель получается сульфированием красителя-основания или промежуточных продуктов. В других патентах фирмы IG для получения фиолетовых красителей, обладающих большим сродством к хлопку,<sup>57</sup> описывается конденсация диаминов, как-то бензидина или амино-дифенилмочевинны, с хлоранилом, с последующим замыканием кольца и сульфированием. При получении этих красителей на один моль хлоранила берут два моля диамина, так что красители являются, вероятно, сульфокислотами соединений, подобных соединению XI.



Поскольку замыкание кольца проводится в присутствии хлористого бензоила, эти соединения, по-видимому, являются бензоильными производными. Другим вариантом является конденсация хлоранила с двумя молями моно- или дисульфокислоты *n*-фенилендиамин или нафтилендиаминсульфокислотой и циклизация в синие или серые красители.<sup>58</sup> Конденсацией бензохинона или хлоранила с ацилированными диаминобензолами, например с моноацетил-*n*-фенилендиамином, получают бисацетиламиноариламинохиноны, которые затем циклизуются с образованием диоксазинов от синевато-серого до фиолетового цвета. Несульфированные продукты могут быть использованы для крашения резины или переведены сульфированием в водорастворимые красители.<sup>59</sup>

Диоксазиновые красители с азогруппой в молекуле получают конденсацией *n*-бензохинона или хлоранила с аминоазосоединением и сульфированием. Эти красители красят в оттенки от синевато-зеленого до фиолетового и отличаются сродством к растительному волокну и хорошей прочностью. В качестве подходящего аминоазосоединения приводятся аминоазобензол, аминоазонафталин и бензолазоаминокарбазол.<sup>60</sup>

Если для конденсации с хлоранилом применять *N*-бензоильные и *N*-ацильные производные карбазола и дифениламина, то сульфи-

<sup>53</sup> IG, англ. пат. 447899.

<sup>54</sup> IG, англ. пат. 448182.

<sup>55</sup> IG, англ. пат. 509890—1; 509893; 509898.

<sup>56</sup> Fierz-David, Brassel, Probst, Helv. Chim. Acta 22, 1348 (1939).

<sup>57</sup> Швейц. пат. 169958—60.

<sup>58</sup> IG, англ. пат. 457555.

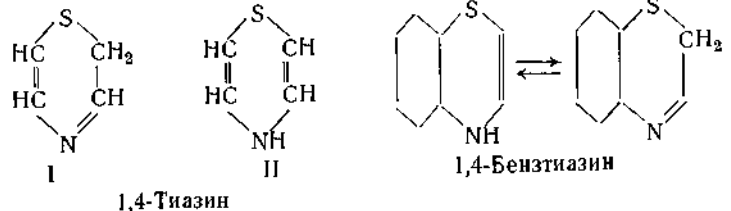
<sup>59</sup> IG, англ. пат. 427977.

<sup>60</sup> IG, англ. пат. 452033.

рованные красители красят шерсть, шелк, хлопок, вискозу и бумагу в фиолетово-синие оттенки.<sup>61</sup> Аминопроизводные трехъядерных циклических соединений, но без атома азота в циклических системах, например 2-аминодифениленоксид, можно сконденсировать с *n*-бензохиноном или его производными и получить фиолетовые пигменты, которые после сульфирования дают красители для шерсти, хлопка и вискозы, отличающиеся хорошей прочностью к свету. Кальциевые и бариевые соли этих сульфокислот являются пигментами.<sup>62</sup> Аминоанилин-бензтриазолы или пиразолы подвергались конденсации с хлоранилом для получения красителей, обладающих сродством к шерсти и хлопку.<sup>63</sup> При конденсации двух молей нитроаминодифениламинодисульфокислоты с производным *n*-бензохинона в присутствии окислителя получают прочные коричневые красители для кожи, обладающие хорошей проникающей способностью.<sup>64</sup> Возможно, что эти красители относятся к классу диоксазинов, но их строение не установлено.

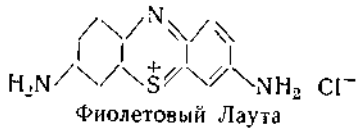
ТИАЗИНЫ

1,4-Тиазин (т. кип. 76,5—77°), который может существовать в двух формах (I) и (II), впервые недавно синтезирован восстановлением тиодигликольимида.<sup>65</sup> 1,4-Бензтиазин (т. кип. 236—238°) получается конденсацией *o*-аминотиофенола с α,β-дибромэтиленом в присутствии спиртовой щелочи.<sup>66</sup> Тиодифениламин (фенотиазин), родоначальное вещество тиазинового ряда, получается запеканием дифениламина с серой при 180° (желательно с избытком хлористого алюминия)<sup>67</sup> и изготавливается в больших количествах для применения в ветеринарии в качестве противоглистного средства.

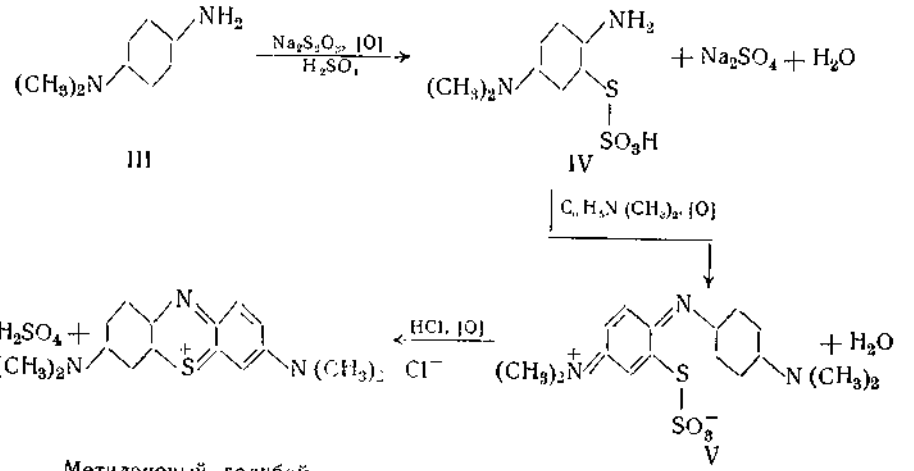


Фиолетовый Лаута (CI 920), первый краситель тиазинового ряда, получен Лаутом в 1876 г. окислением *n*-фенилендиамина и сероводорода хлорным железом в кислом растворе. Это общая реакция, которая может быть использована для качественного

определения *n*-диаминов, а также сероводорода, но не пригодна для получения тиазинов. Фиолетовый Лаута — устаревший краситель.



Метиленовый голубой, открытый несколько позже Каро (1876) (CI 922), был впервые получен из *n*-аминодиметиланилина (III) тем же путем, как и Фиолетовый Лаута; этот краситель имеет большое значение. Позже он получался по Бернтсену тиосульфатным методом, по которому смесь диметиланилина, *n*-аминодиметиланилина и тиосульфата натрия окисляется двухромовокислым натрием и соляной кислотой в присутствии хлористого цинка. Лучшие выходы были получены при добавлении сульфата алюминия, поскольку тиосульфат алюминия диссоциирует быстрее и является более эффективным агентом, чем тиосульфат натрия при тиосульфировании соединения III в соединение IV. Обычно этот процесс проводят следующим образом: диметиланилин обрабатывают серной кислотой и нитритом натрия, образовавшееся нитрозосоединение восстанавливают добавлением воды и железа в *n*-аминодиметиланилин (III), отфильтровывают окись железа и, обрабатывая раствор *n*-аминодиметиланилина (III) бихроматом, тиосульфатом натрия и серной кислотой при температуре от —1 до —3°, переводят его в тиокислоту IV. Затем добавляют диметиланилин, серную кислоту, бихромат и сульфат меди и при нагревании до 90° окисляют соединение IV до индамина (V), который превращают в Метиленовый голубой, добавляя соляную кислоту и хлористый цинк при 45° к синему раствору, и высаливают краситель<sup>4</sup>



<sup>61</sup> IG, англ. пат. 415749; швейц. пат. 167401—4; 170343—6.  
<sup>62</sup> IG, англ. пат. 437283.  
<sup>63</sup> Du Pont, ам. пат. 2336520—1; 2336664.  
<sup>64</sup> IG, англ. пат. 453509.  
<sup>65</sup> Barkenbus, Landis, JACS, 70, 684 (1948).  
<sup>66</sup> Unger, Ber., 30, 609 (1897); Beilstein, 4th ed. 27, стр. 44.  
<sup>67</sup> Vlugter, Overhof, датск. пат. 61157.

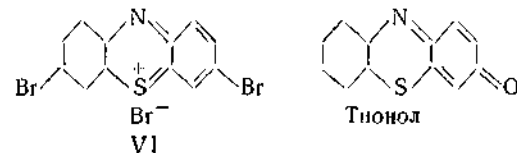
Оба эти процесса (Лаута и Бернтсена) включают тионирование и окисление; тиазиновые кольца образуются также и в том случае, если, применяя в качестве промежуточных продуктов индамин или индофенол, подвергнуть их обычному тионированию сульфидом натрия и серой, как при получении сернистых красителей. Несмотря на это тиазиновые красители типа Метиленового голубого не относятся к сернистым красителям, а включают в один класс с азиновыми и оксазиновыми красителями, к которым они близки по строению и красящим свойствам. Синтез Бернтсена является общей реакцией, применимой и к другим смесям моноаминов и *n*-диаминов и приводящей к образованию синих основных красителей. Сульфирование осадка, получающегося в синтезе Метиленового голубого, дает ценный кислотный краситель.<sup>68</sup>

Метиленовый голубой, поступающий в продажу в виде двойной соли с хлористым цинком, применяется для крашения, а в виде солянокислой соли, не содержащей цинка, — для ситцепечатания. Солянокислая соль 99,7%-ной концентрации может быть получена обработкой карбонатом натрия продажной двойной соли с хлористым цинком, кристаллизацией из разбавленной соляной кислоты и перекристаллизацией из спирта. Благодаря яркости и чистоте оттенка Метиленовый голубой широко применяется для крашения и печати хлопка по таннину или по протраве типа Катанола и в меньшей степени для крашения шелка, несмотря на малую прочность к свету, характерную для класса основных красителей. Лаки из Метиленового голубого ценятся не только в текстильной, но и в других отраслях промышленности. Краситель не обладает сродством к непротравленному хлопку, но оксицеллюлоза и целлюлоза, содержащая минеральные вещества или связанную кислоту, окрашиваются этим красителем, и абсорбция Метиленового голубого в стандартных условиях может быть использована для качественного и количественного определения изменений в молекуле целлюлозы. Из многочисленных основных красителей, обладающих подобным свойством, Метиленовый голубой выбран для этой цели именно потому, что он может быть легко получен в аналитически чистом виде. Метиленовый голубой является окислительно-восстановительным индикатором и может быть использован, например, при титровании хлористым титаном и в иодометрии вместо крахмала. Концентрация Метиленового голубого может быть определена прямым титрованием хлористым титаном. Другой метод основан на образовании нерастворимого бихромата Метиленового голубого, который может быть взвешен. Можно определить Метиленовый голубой также и объемным методом: обработкой его избытком бихромата калия и определением этого избытка с помощью иодистого калия

и тиосульфата.<sup>69</sup> Нерастворимый перхлорат может быть использован для весового определения Метиленового голубого.<sup>70</sup>

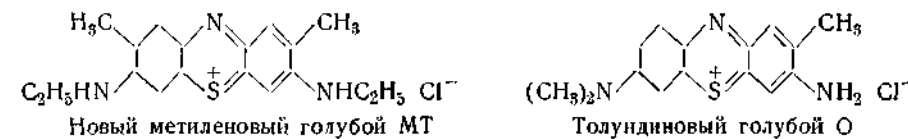
Метиленовый голубой пригоден для окраски биологических препаратов, так как интенсивно окрашивает только определенные ткани, например ткань периферийной нервной системы, не окрашивая другие ткани. Метиленовый голубой является одним из распространенных красителей в бактериологической технике для изучения патогенных микроорганизмов, например туберкулезных бацилл и бацилл холеры. Метиленовый голубой применяется как реактив при анализе молока на туберкулез. Испытуемое молоко не должно обесцвечивать стандартный водный раствор красителя в течение определенного времени. Одно время он применялся как анальгетическое и мочегонно-антисептическое средство и, по-видимому, до сих пор находит некоторое применение в качестве противомаларийного средства, особенно в случае трех- и четырехдневной малярии. Метиленовый голубой используется также в качестве слабого и медленно действующего наружного антисептика при кожных заболеваниях.

Генетическая связь тиодифениламина с Метиленовым голубым доказана старым синтезом, разработанным Керманом; при действии избытка брома тиодифениламин превращается в бромид 3,7-дибромфенотиазиния (VI), который при нагревании с диметиламином дает Метиленовый голубой в виде бромида.



Тионол, получающийся окислением тиодифениламина перекисью водорода или хлорным железом в водноспиртовой соляной кислоте, применяется как окислительно-восстановительный индикатор.<sup>71</sup>

Аналогом Метиленового голубого, получающимся из *N*-моноэтил-*o*-толуидина и его *n*-аминопроизводного, является Новый метиленовый голубой (Метиленовый голубой NN) (Вейнберг, 1891) (В; СI 927), который дает более красноватые оттенки, но обладает большей прочностью к свету, чем Метиленовый голубой. Если



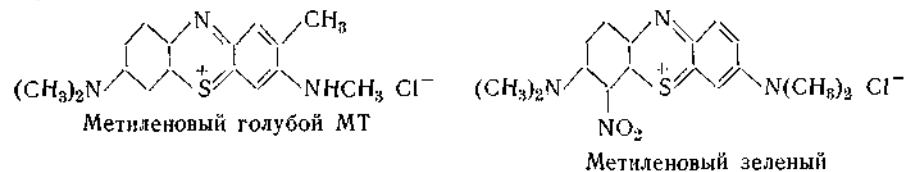
<sup>69</sup> Ferrey, Quart. J. Pharm. 16, 208 (1943).

<sup>70</sup> Maurina, Deahl, J. Am. Pharm. Assoc. 32, 301 (1943).

<sup>71</sup> Granick, Michaelis, JACS 69, 2983 (1947).

*n*-аминодиметиланилинтиосульфокислоту конденсировать с *o*-толуидином, то получается Толуидиновый голубой O (MLB; IG; CI 925). Метиленовый голубой MT (IG), образующийся при конденсации *n*-аминодиметиланилинтиосульфокислоты с метил-*o*-толуидином,<sup>9</sup> обладает исключительно высокой растворимостью в холодной воде и очень удобен в производстве чернил для гектографа. Его красящая способность на 25% больше красящей способности изомерного ему Метиленового голубого.<sup>72</sup> При конденсации *n*-аминодиметиланилина с диэтиланилином получается Метиленовый голубой 2AM (Тионин синий GO) (IG), соответствующий по данным CI 926 Тионину синему GO (MLB) — аналогу, полученному из метилэтиланилина.

Если Метиленовый голубой обработать азотистой и азотной кислотой, то образуется Метиленовый зеленый, вероятно, самый прочный зеленый основной краситель.



Кислотные красители тиазинового ряда получают при использовании в синтезе Бернтсена аминов с сульфогруппой в молекуле. Так, смесь *n*-сульфобензилэтиланилина и его *n*-аминопроизводного дает синий кислотный краситель Тиокармин R (CI 928), вышедший из употребления. Ализариновый ярко-синий 3R (Гейманн, 1892) (Ву; CI 931) — кислотно-протравной краситель, получающийся при конденсации *n*-аминодиметиланилинтиосульфокислоты с 1,2-нафтохинон-6-сульфокислотой.



Индохромоген S является диэтильным гомологом Ализаринового яркосинего 3R. Эти красители дают на шерсти по хромовой протраве красновато-синие и зеленовато-синие оттенки и применяются также в ситцепечатании; яркие синие хромовые лаки обесцвечиваются хлоратом и красной кровяной солью.

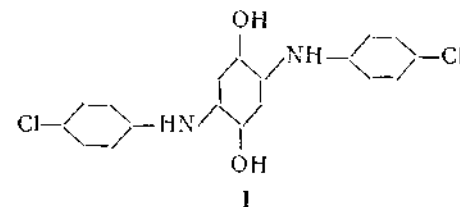
<sup>72</sup> IG, англ. пат. 446574.

## Глава XXVI

### БЕНЗОФЕНОНОВЫЕ, БЕНЗОХИНОНОВЫЕ И НАФТОХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Ализариновый желтый С (Ненцкий, Зибер, 1881) (В; CI 1013), один из первых синтетических протравных красителей, относится к производным галлацетофенона и получается нагреванием уксусной кислоты с пирогаллолом в присутствии хлористого цинка (реакция Ненцкого).<sup>1</sup> Он красит по алюминиевой протраве в желтый цвет, умеренно прочный ко всем воздействиям, за исключением света. Подобный же краситель, Ализариновый желтый (BASF; CI 1014), является галлобензофеноном и получается действием бензотрихлорида и хлористого цинка на пирогаллол. Оба эти красителя имели некоторое применение в ситцепечатании, но в данное время вытеснены протравными желтыми азокрасителями.

Несмотря на то, что оксипроизводные бензохинона обладают свойствами протравных красителей, они не представляют ценности для промышленности. При обработке *n*-бензохинона *n*-хлоранилином в воде в присутствии ацетата марганца происходит обычное не прямое хиноноидное присоединение и образуется гидрохиноновое производное (1).



Окисление соединения I перекисью водорода приводит к образованию соответствующего хинона, дающего в смеси с гидросульфитом кубовый краситель, поступающий в продажу в виде порошка под названием Гелиндон желтый CG или CM (MLB) (Лессер, 1910).<sup>2</sup> При сульфировании соединения I образуются красители коричневого цвета и цвета хаки.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Бедвар, Венкатараман, Синтезы органических препаратов 2, стр. 147, ИЛ, 1949.

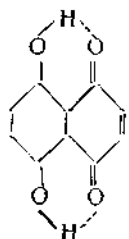
<sup>2</sup> BIOS 1493.

<sup>3</sup> См. гл. XXXVI.



### НАФТАЗАРИН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

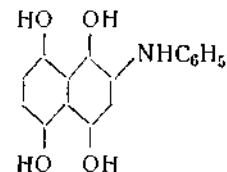
Из красителей нафталинового ряда одно время большую роль играл Нафтазарин (Ализариновый ярко-черный В) (Руссен, 1861) (BASF; CI 1019), получающийся с 59%-ным выходом нагреванием смеси 1,5- и 1,8-динитронафталина с дымящей серной кислотой и серным цветом. Для этого 20 г 1,5-динитронафталина растворяют в 400 г моногидрата и при температуре не выше 40° прибавляют раствор 7 г серы в 120 г 66%-ного олеума; через 30 минут смесь выливают на лед, фильтруют и кипятят фильтрат; выделяется Нафтазарин, который очищают сушкой и возгонкой в вакууме при 170—180°. <sup>4</sup> Нафтазарин возгоняется в виде коричневых игл с зеленым блеском, растворимых в едком натре с васильково-синим, а в серной кислоте — с пурпурным окрашиванием. В течение долгого времени Нафтазарин считали 5,6-диокси-1,4-нафтохиноном, но Димрот и Рэк в 1925 г. показали, что он является 5,8-диоксипроизводным, так как в его молекуле имеются две хелатные группы, образующие, например, с борной кислотой диэфир, тогда как 5,6-изомер должен был бы давать только моноэфир.



Нафтазарин

Кроме того, неспособность Нафтазарина к образованию азина с *o*-фенилендиамином доказывает, что он не является *o*-соединением. <sup>5</sup> Строение Нафтазарина подтверждается также синтезом его путем конденсации гидрохинона с малеиновым ангидридом в присутствии хлористого алюминия и хлористого натрия. <sup>6</sup> Наличие водородных связей в молекуле Нафтазарина выяснено с помощью изучения его спектра поглощения <sup>7</sup> и кристаллической структуры. <sup>8</sup> Нафтазарин не растворим в воде и стал применяться как краситель только после получения растворимого бисульфитного соединения, Ализаринового черного S (BASF, 1887). Этот краситель применяется

для крашения шерсти по хромовой протраве; полученные таким путем черные выкраски прочны к стирке, к валке и особенно прочны к кислоте. При восстановлении Нафтазарина получается Ализариновый черный WX (Бон, 1900) (BASF; CI 1020), 1,4,5,8-тетраокси-нафталин, который красит шерсть и шелк из уксуснокислой ванны с последующим хромированием в ровный и прочный черный цвет. Бисульфитное производное этого красителя, Ализариновый ярко-черный (BASF; CI 1019), растворим в воде и применяется с ацетатом хрома для получения серых и сине-черных оттенков в ситцепечатании. Будучи гидрохиноном, Нафтазарин легко конденсируется с аминами и фенолами, образуя другие красители.



Ализариновый черный SRA

Ализариновый черный SRA (Бон, 1897) (BASF; CI 1022) — 2-анилинопроизводное Ализаринового черного — получается нагреванием Нафтазарина с солянокислым анилином в присутствии борной кислоты. Он красит шерсть по хромовой протраве в черный цвет, более прочный к действию хлора, чем полученный при крашении Нафтазарин. Аналогичное соединение из фенола — Ализариновый темно-зеленый W (Балли, 1897) (BASF; CI 1023) — красит шерсть по хромовой протраве в прочный серо-зеленый или зелено-вато-черный цвет. Хотя в данное время эти производные нафтохинона не имеют большого значения в технике, но многие из заменивших их хромирующихся азокрасителей превращаются окислением на волокне в производные 5-окси- или 5,8-диокси-1,4-нафтохинона. Мононатриевая соль хромотроповой кислоты выпускалась фирмой MLB под названием Хромоген 1 (Кузель, 1896) (MLB; CI 1026); при последующем хромировании она окрашивает шерсть в коричневый цвет за счет образования хромового комплекса 8-окси-1,4-нафтохинон-3,6-дисульфокислоты.

При кипячении с водой нафтазаринового плава наряду с Нафтазарином выделяются и другие промежуточные продукты, применяющиеся для получения других красителей. <sup>9</sup> Так, кислый краситель, Кислотный Ализариновый серый G(IG), получается нагреванием 1,5-динитронафталина с серной кислотой и серой при 105—108° в течение 12 часов, после чего серу отфильтровывают, фильтрат выливают на лед и высаливают продукт в виде двойной соли с хлористым цинком. Полученную соль обрабатывают анилином

<sup>4</sup> Fierz-David, Stockar, *Helv. Chim. Acta* 26, 92 (1943); см. также Bayer, герм. пат. 71386.

<sup>5</sup> Dimroth, Ruck, *Ann.* 446, 123 (1925).

<sup>6</sup> Zahn, Ochwat, *Ann.* 462, 72 (1928).

<sup>7</sup> Morton, Earlam, *JCS* 159 (1941).

<sup>8</sup> Palacios, Salvia, *Anales soc. esp. fis. y quim* 32, 49 (1934).

<sup>9</sup> BASF, герм. пат. 101372; 108551—2; MLB, герм. пат. 111683.

и солью анилина при 20° в течение 3 часов, затем 6 часов нагревают при 90—115° и сульфатируют.<sup>10</sup> Бромированные производные нафтохинонимина можно приготовить обработкой производных динитронафталина серой, олеумом, бромом и следами иода.<sup>11</sup> Продукты конденсации 3,6-дибром-5-амино-8-окси-1,4-нафтохинон-1-имина с ариламинами, фенолами или тиофенолами применяются в качестве красителей или как промежуточные продукты для получения красителей.<sup>12</sup>

Недавно предложено применять производные Нафтазарина как красители для ацетилцеллюлозы. Целитоновый прочный зеленый 3В, один из серии красителей фирмы IG для ацетилцеллюлозы, является продуктом конденсации *n*-аминофенилбензилового эфира и 5-амино-8-окси-1,4-нафтохинондиимина. Последний готовят нагреванием 1,5-динитронафталина с олеумом и серой при 15—45°, фильтрованием от серы и осаждением основания нейтрализацией.<sup>13</sup> Реакционноспособный 5,8-диокси-1,4-нафтохинон или его замещенные могут конденсироваться с аминами типа NH<sub>2</sub>—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—X, (где X — фурил или тетрагидрофурил, присоединенный к СН<sub>2</sub>-группе в положении 2); этот амин вступает в положение 2 молекулы Нафтазарина, а также в положения 5 или 8 или одновременно в положения 5 и 8; полученные красители красят ацетилцеллюлозу в цвета от сине-красного до сине-зеленого.<sup>14</sup> Фосфорные эфиры 5-окси-1,4-нафтохинона, в молекуле которых положения 2 и 8 заняты алкиламиногруппами, также являются красителями для ацетилцеллюлозы.<sup>15</sup>

### ПРОИЗВОДНЫЕ, ВСТРЕЧАЮЩИЕСЯ В ПРИРОДЕ<sup>16, 17</sup>

Многие производные бензохинона и нафтохинона встречаются в природе, и некоторые из них обладают интересными антибиотическими и физиологическими свойствами, вероятно, связанными с наличием окислительно-восстановительной системы. 2,6-Диметоксибензохинон выделен из *Herba adonis vernalis* и синтезирован окислением триметилового эфира пирогаллола азотной кислотой и этиловым спиртом.<sup>16</sup> Эмбелин, ярко-желтое, активное начало ягод *Embelia ribes*, применяется как средство от глистов; он синтезирован взаимодействием 2,5-диоксибензохинона и перекиси дилауроила.<sup>18</sup>

<sup>10</sup> BIOS 987.

<sup>11</sup> Sandoz, англ. пат. 606008; 629706.

<sup>12</sup> Sandoz and Maу, англ. пат. 613076; 633663.

<sup>13</sup> BIOS 1484.

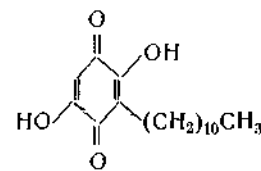
<sup>14</sup> Dickey, McNally and Eastman Kodak, ам. пат. 2275741.

<sup>15</sup> Eastman Kodak, ам. пат. 2301382.

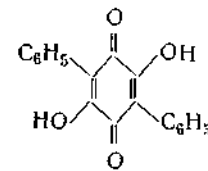
<sup>16</sup> См. сноску 1 гл. XXIV.

<sup>17</sup> Подробный обзор бензохинонов и нафтохинонов, включая встречающиеся в природе производные, см. Fieser and Fieser, Organic Chemistry, Boston, 1950.

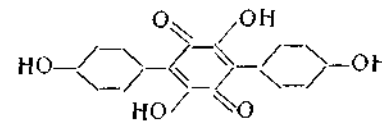
<sup>18</sup> Fieser, Chamberlain, JACS 70, 71 (1948).



Эмбелин



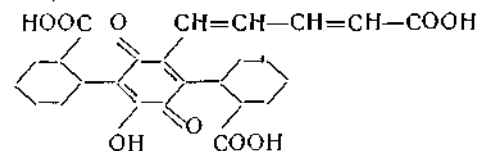
Полипоровая кислота



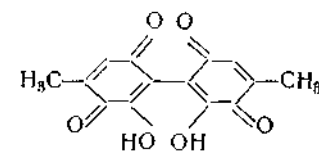
Атроментин

Алкилирование хинонов перекисью диацилов (например, *S*-метилирование перекисью ацетила) или тетраацилвинцом (последний может быть заменен жирной кислотой, красным суриком и активатором, например малоновой кислотой или метанолом) является важной общей реакцией, которая применяется с большим успехом в синтезе производных нафтохинона (Физер, 1942). Тридециловый гомолог<sup>18, 19</sup> эмбелина встречается в виде пигмента рапанаона в коре *Rapanea taximowiczii*. Оранжево-красное вещество, мезахинон, содержащееся в плодах *Maesa japonica*, является, по-видимому, C<sub>26</sub>-гомологом. Перезон, выделенный из корней мексиканского вида *Perezonia*, является 2-окси-3-метил-1,4-бензохиноном с алкенильной цепью [—CH(CH<sub>3</sub>)—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] в 6-положении.<sup>16</sup> Кегль выделил несколько бензохинонов из терфенила грибов, например полипоровую кислоту, атроментин и мускаруфин. В грибах *Thelephora* содержится красновато-черная телефоровая кислота, являющаяся, как установил Кегль, 1,4,7-триоксифенантрахинон-6-карбоновой кислотой с диеновой цепью (—CH=CH—CH=CH—COOH) в положении 2.<sup>16</sup>

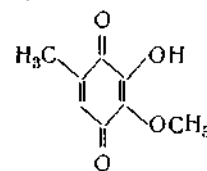
Среди продуктов обмена плесневых грибов встречается много производных бензохинона, например фумигатин (из *Aspergillus fumigatus*) каштанового цвета, почти черный спинулозин (из *Penicillium spinulosum*) и красный фозницин (из *Penicillium phoeniceum*).<sup>16</sup>



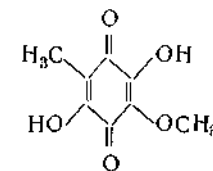
Мускаруфин



Фозницин



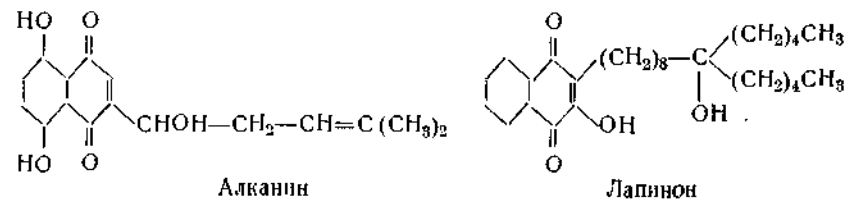
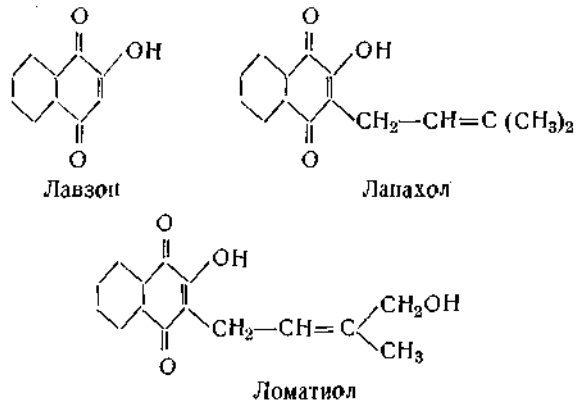
Фумигатин



Спинулозин

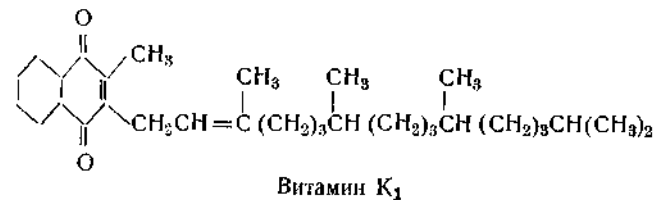
<sup>19</sup> Asano, Yamaguti, J. Pharm. Soc. Japan, 60, 585 (1940).

Простейшими производными нафтохинонов, найденными в природе, являются лавзон — красящее вещество хны — и юглон, найденный в виде дигидросоединения (1,4,5-триоксинафталина) в зеленых частях дерева грецкого ореха (*Juglans regia*).<sup>16</sup> Юглон (5-окси-1,4-нафтохинон) обладает большой фунгицидной активностью;<sup>20</sup> о его применении для лечения кожных заболеваний уже упоминалось.<sup>21</sup> Хна обладает свойствами кислотного красителя и применяется для крашения волос. Обычно для этой цели продается смесь хны с индиго, пирогаллолом или с солями меди.<sup>22</sup> Плюмбагин (из корня *Plumbago rosea*), являющийся 2-метилюглоном,<sup>16</sup> обладает антибактериальными и лекарственными свойствами.<sup>23</sup> Лапахол (из *Lapacho* и других деревьев) синтезирован взаимодействием серебряной соли 2-окси-1,4-нафтохинона (лавзона) и бромгидрата изопрена.<sup>16</sup> Ломатиол, красящее вещество семян *Lomatia illicifolia*, очень близок лапахолу, так как является ω-оксилапахолом. Недавно осуществлено превращение лапахола в ломатиол.<sup>24</sup> Замечательная общая реакция окисления перманганатом по Хукеру лапахола и других алкил- и β-алкенилпроизводных оксинафтохинона протекает с отщеплением метиленовой группы; при этом лапахол образует 3-(β,β-диметилвинил)-2-окси-1,4-нафтохинон, а двойная связь в его молекуле не затрагивается.<sup>25</sup> Темнокрасный алканин (аншузин), основная составная часть красного корня (корня *Alkanna* или *Anchusa tinctoria*), является старинным красящим веществом, не поддающимся очистке, которому в течение многих лет приписывались совершенно различные молекулярные формулы.

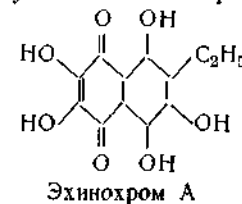


В настоящее время доказано, что алканин является относительно простым производным Нафтазарина и структурно идентичен шиконину (Токийскому фиолетовому), красящему веществу японского растения *Lithospermium erythrorhizone*; алканин и шиконин оптически энантиоморфны (Брокман, 1935).<sup>16</sup> Дрозерон, одно из двух красящих веществ, содержащихся в *Drosera Whittakeri*, представляет собой 3,5-диокси-2-метил-1,4-нафтохинон, и синтезирован гидролизом 3-хлорюглона<sup>26</sup> с последующим алкилированием полученного 3-оксиюглона перекисью ацетила. Второй пигмент — 8-оксипроизводное дрозерона, синтезирован конденсацией малеинового ангидрида и 2-метокси-3-метилгидрохинона в плаве с хлористым натрием и хлористым алюминием.<sup>16</sup>

Витамины К<sub>1</sub> и К<sub>2</sub> являются производными 1,4-нафтохинона; окрашенные производные нафтохинона, как-то лапахол и ломатиол, также проявляют активность, свойственную витамину К. Фишер объяснял характерное неустойчивое синее окрашивание витаминов К<sub>1</sub> и К<sub>2</sub> и других β-алкенилнафтохинонов при действии этилата натрия заменой ненасыщенной боковой цепи в их молекуле гидроксильной группой, приводящей к образованию пигментов, подобных фтиоколу (2-окси-3-метил-1,4-нафтохинон), выделенному из туберкулезной бациллы человека.



Пигмент Эхинохром А встречается в яйцах морского ежа и ему приписывается одна из двух возможных форм п-хинона.<sup>27</sup>



<sup>20</sup> Gries, Northern Nut Growers Assoc. Ann. Rept. 34, 52 (1943).

<sup>21</sup> Brissemont, Michaud, J. pharm. chim. 16, 283 (1917).

<sup>22</sup> Cox, Analyst 63, 397 (1938).

<sup>23</sup> Saint-Rat, Olivier, Chouteau, Bull. acad. méd. 130, 57 (1946).

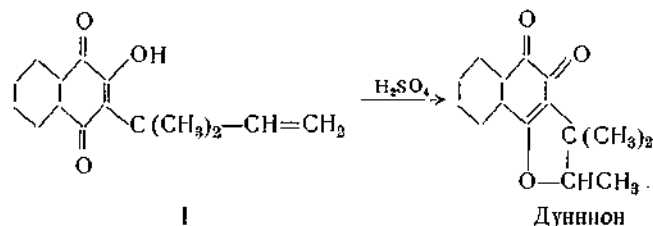
<sup>24</sup> Gates, JACS 70, 617 (1948).

<sup>25</sup> Для изучения механизма окисления по Хукеру см. Fieser a. Fieser, JACS 70, 3215 (1948).

<sup>26</sup> Thomson, JCS, 1277 (1949).

<sup>27</sup> Kuhn, Wallenfels, Ber. 72, 1407 (1939).

Исходя из того, что дигидролапахол обладает слабой антималярийной активностью, Физер и его сотрудники изучили почти триста 3-алкилпроизводных 2-окси-1,4-нафтохинона, из которых наиболее сильно действующим оказался лапинон, во сто раз более активный, чем дигидролапахол.<sup>28</sup> Дуннион, оранжево-красный пигмент, образующийся в виде налета на листьях *Streptocarpus Dunni*, также является β-нафтохиноновым производным.<sup>16</sup> Рацемический дуннион синтезирован циклизацией соединения I, полученного перегруппировкой Клайзена из соответствующего эфира 2-окси-1,4-нафтохинона.<sup>29</sup>



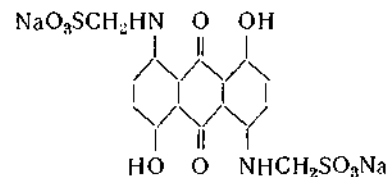
<sup>28</sup> Fieser и др., JACS 70, 3151 (1948).

<sup>29</sup> Cooke, Nature 162, 178 (1948).

## Глава XXVII

### АНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ ДЛЯ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Характерные свойства красителей, применяющихся для ацетилцеллюлозного волокна, были рассмотрены ранее.<sup>1</sup> Подобно нерастворимым азокрасителям аминоантрахиноны и аминоксиантрахиноны превращают перед использованием формальдегид-бисульфитной конденсацией в соединения ионаминного типа. Ионамины чисто-голубые R и G были получены обработкой 4,8-диамино-1,5-диоксиантрахинона и 4,5-диамино-1,8-диоксиантрахинона, соответственно формальдегидом и бисульфитом натрия. Хотя



Ионамин чисто-голубой R

ионамины устарели, тем не менее превращение аминоантрахинонов в метилсульфонаты для придания им растворимости и выделение их в чистом виде с помощью обработки в органических растворителях или взаимодействии с формальдегидом в фенольном растворе и последующее сульфирование упоминаются в недавних патентах.<sup>2</sup>

После того как в 1923 г. появились дисперсные азокрасители для ацетилцеллюлозы (Дисперсолы и S. R. A. красители),<sup>1</sup> было установлено, что дисперсионный процесс так же применим к простым антрахиноновым производным, как к азокрасителям; антрахиноны также легко абсорбируются ацетилцеллюлозным волокном, как азокрасители, образуя при этом более прочные выкраски. Так, 10%-ная паста α-аминоантрахинона в воде, содержащей 2—3% диспергирующего агента, явилась первым красителем для ацетилцеллюлозы, красящим в желтые цвета из мыльной ванны при 80°.

Красители ряда Дуранолов (BDC, ICI), Целатенов (SD) и некоторые красители S. R. A. (British Celanese Co.) также представ-

<sup>1</sup> См. гл. XXI.

<sup>2</sup> Sandoz, англ. пат. 529355; 536303.

ляют собой подобные дисперсии amino- и aminoоксиантрахинонов; с их появлением другие фирмы, производящие красители, стали выпускать производные антрахинона в качестве красителей для ацетилцеллюлозы.

Многие из этих красителей могут применяться для крашения найлона. К разрешению проблемы получения стойких дисперсий нерастворимых или умеренно-растворимых красителей подошли с двух сторон.<sup>1</sup> С одной стороны, стали применять более сильные диспергирующие агенты (например, продукты конденсации алкилнафталинсульфокислот с формальдегидом) и усовершенствованные методы диспергации; так, например, 1,4,5,8-тетрааминоантрахинон растворяют в тетрагидрофуране и прибавляют к мыльному раствору.<sup>3</sup> С другой стороны, в молекулу красителя стали вводить алканольные, карбоксильные, амидные и иные группы, повышающие диспергируемость красителя. Введение оксиалкильных и иных групп иногда повышает также сродство, улучшает выравнивание и обеспечивает меньшее изменение оттенков. Красители для ацетилцеллюлозы поступают в продажу в виде пасты или порошка, который получается высушиванием водных дисперсий. Для крашения готовится паста красителя с мылом, ализариновым маслом, смачивающим веществом и готовится красильная ванна с водой, содержащей один из этих диспергаторов.<sup>1</sup>

### АМИНОАНТРАХИНОНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

В табл. 1 приведены цвета, которые можно получить при крашении простыми amino- и aminoоксиантрахинонами. Антрахиноновые красители для ацетилцеллюлозы, полученные из 1,4-диаминоантрахинона, — фиолетового, синего или зеленого цвета; они обладают большим сродством к ткани, хорошими колористическими свойствами и большой прочностью. Кроме того, обычно применяются красители, несимметрично замещенные арильными или алкильными группами по двум атомам азота. Главным методом получения является конденсация хинизарина, 1-амино-4-оксиантрахинона, 1,4-диаминоантрахинона или их лейкопроизводных с первичными аминами.<sup>4</sup> При крашении ацетатного шелка в синий цвет 1,4-диалкиламиноантрахинонами смесь двух или трех красителей дает более яркие и интенсивные оттенки, чем любой из компонентов этой смеси.<sup>5</sup> Наилучшим методом получения 1,5-диамино-4,8-диоксиантрахинона (4,8-диаминоантрауруфина) является нитрование и восстановление 1,5-дифеноксиантрахинона. Нитрование дает гексаниртросоединение, в молекулу которого помимо двух нитрогрупп, находящихся в положениях 4 и 8 антрахинонового ядра, вступают по две

нитрогруппы в каждое фенильное ядро. Последующий гидролиз разбавленным раствором едкого натра дает очень чистый 4,8-динитроантрауруфин, который восстанавливают до диамина сульфидом натрия.<sup>6</sup>

ТАБЛИЦА I

#### Аминоантрахиноны, применяемые в качестве красителей для ацетилцеллюлозы<sup>7, 8</sup>

Производное антрахинона	Цвет или торговое название
1-Амино-	Желтый
1-Амино-2-метил-	Оранжевый
1-N-Метиламино-	Целлитон оранжевый R; Дуранол красный G
1-Амино-2-окси-4-метокси-1,5-Диамино-	Желтовато-розовый Красный
1-Амино-4-окси-2-метокси-1,4-Диамино-2-метокси-	Целлитон прочно-розовый RF Целлитон прочно-розовый FF3B; Дуранол красный, X3B
1-Амино-4-окси-1,4-Диамино-	Целлитон прочно-розовый B Целлитон прочно-красно-фиолетовый R
5-Нитро-1,4-диамино-	Целлитон прочно-фиолетовый B
1-Амино-4-N-метиламино-	Пурпурный
Частично метилированное 1,4-диамино-	Целлитон прочно-фиолетовый 6B
1-Амино-4-ацетиламино-	Фиолетовый
1,4-Бисметиламино-	Целлитон прочно-синий B; Дуранол синий B
1,5-Диамино-4,8-диокси-	Синий
4,5-Диамино-1,8-диокси-	Синий
1, 4, 5, 8-Тетраамино-	Целлитон синий экстра; Дуранол ярко-синий 3B
Метилированное 1, 4, 5, 8-тетраамино-	Целлитон синий 3G
1,5-Бисметиламино-4,8-диокси-	Дуранол синий G
1-Метиламино-4-п-аминоанилино-	Зеленый

Несмотря на то, что антрахиноновые производные применяются главным образом для крашения в фиолетовые, синие и зеленые оттенки, а менее глубокие цвета (от желтого до красного) получают с помощью азокрасителей, следует все же отметить, что и в этом ряду имеются красители, дающие оранжевые и красные оттенки. Интересным примером желтого красителя для ацетилцеллюлозы, полученного из антрахинона, является 3-метоксибензантрон (Дуранол ярко-желтый 3G, ICI), который, однако, не имеет практического значения.

<sup>3</sup> Societe Rhodiaceta, англ. пат. 596264.

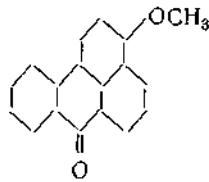
<sup>4</sup> IG, англ. пат. 447037; 447088; 447107—8; 461428.

<sup>5</sup> IG, англ. пат. 452421.

<sup>6</sup> Герм. пат. 158531; 170728.

<sup>7</sup> BIOS 1484.

<sup>8</sup> Об эмпирической зависимости между цветом и строением производных антрахинонов, см. H o u b e n. Anthracene and Anthraquinone, Leipzig, 1929.



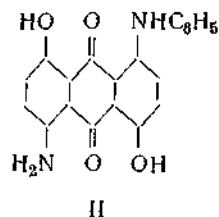
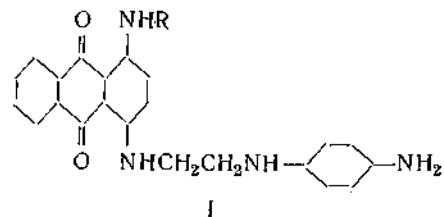
Дуранол ярко-желтый 3G

3-Метоксибензантрон красит в прочный зеленовато-желтый цвет и может также применяться в смеси с синим антрахиноновым красителем для крашения ацетатного шелка в зеленые оттенки.<sup>9</sup> N-Ацилпроизводные 1-амино-5- и 8-оксиантрахинона, ацилированные алифатическими кислотами (например, уксусной или пропионовой), являются желтыми красителями для ацетилцеллюлозы и нейлона.<sup>10</sup> Дигидропиримидиновые производные, полученные конденсацией *o*-аминоцианантрахинонов с альдегидами, являются субстантивными красителями для ацетатного шелка; многие из них красят в желтый цвет.<sup>11</sup> Аминоантрапиримидины красят ацетатный шелк в цвета от зеленовато-желтого до красного. Описаны методы галонирования аминоантрапиримидинов,<sup>12</sup> получения полиаминоантрапиримидинов путем аминирования аминоантрапиримидинсульфокислот<sup>13</sup> и методы превращения антрапиримидинов в оксипроизводные (которые также красят ацетатный шелк в желтый цвет) обработкой серной кислотой в присутствии катализаторов.<sup>14</sup> Красные антрапиридиновые красители для ацетилцеллюлозы получают конденсацией 4-бром-6-анилиноантрапиридина (в молекуле которого анилиногруппа может находиться в кольце или при азоте) с фенолом или нафтолом; сульфирование дает красители для шерсти.<sup>15</sup> Красный краситель, устойчивый к газообразным продуктам горения, получается метилированием 1-амино-4-окси-2-меркаптоантрахинона.<sup>16</sup> Смесь мочевиновых производных 1,5-диамино-4,8-диоксиантрахинона или 4,5-диамино-1,8-диоксиантрахинона и  $\alpha$ -аминоантрахинона красит в коричневый цвет.<sup>17</sup>

Аминоантрахиноновые производные 6-хлор- и 6,7-дихлорхинозарина обладают хорошей прочностью к свету.<sup>18</sup> Как видно из табл. 1, алкильные, арильные и аралкильные заместители амино-

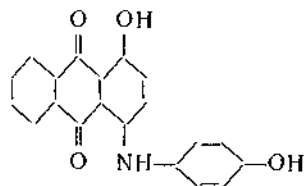
антрахинонов, применяемые для крашения ацетилцеллюлозы, могут быть различной сложности. Красители от фиолетовых до синевато-красных, с алкоксильной группой в положении 2, получают при действии на 4-амино- (алкил- или ариламино)-1-аминоантрахинон-2-сульфокислоту окиси этилена, ее полимеров, а также моноили полиспиртов или углевода, например маннита.<sup>19</sup> Алкилирование 1,4,5-три- и 1,4,5,8-тетрааминоантрахинона приводит к образованию синих красителей.<sup>20</sup> Смесь частично метилированных аминов, полученных действием метанола и серной кислоты на 1,4,5,8-тетрааминоантрахинон, является лучшим красителем для ацетилцеллюлозы, чем исходный амин.<sup>20</sup> 1,4,5,8-Тетрааксиметиламиноантрахинон, темно-синее кристаллическое вещество, получается нагреванием 4,8-диамино-1,5-диметоксиантрахинона с метиламином в этаноле при 180°. <sup>21</sup> Недавно осуществлен синтез 4,8-диамино-1,5-диметиламиноантрахинона и 4,5-диамино-1,8-диметиламиноантрахинона.<sup>22</sup> Отмечено,<sup>23</sup> что антрахиноновые производные с одной или двумя  $\alpha$ -аминогруппами и  $\alpha$ -гидроксильной группой в молекуле особенно прочны к свету и дыму. Примерами могут служить 1-амино-4-анилино-5-окси- и 1-амино-5-анилино-4,8-диоксиантрахиноны. *o*-Анизидиновая группа придает большую прочность, чем анилиновая,<sup>24</sup> а ацетилирование анилино-группы повышает средство.<sup>25</sup> 4-Ариламино-1,5-диоксиантрахиноны, полученные нагреванием лейко-1,4,5-триоксиантрахинона с ариламином в инертном растворителе (например, целлозольве) при 80—120°, красят ацетилцеллюлозу в синий цвет, прочный к газообразным продуктам горения, и пригодны для крашения алкилакрилатных смол.<sup>26</sup> Введение вторичной алкиламино (например, изопропиламино)-группы вместо первичной в молекулу 1-амино-4-алкиламиноантрахинона дает синие красители с повышенной прочностью к свету.<sup>27</sup> Другим примером служит синий краситель I, в котором NHR-группой может быть морфолино- или тетрагидрофурфуриламийная группа.<sup>28</sup> Присоединение фенильного или *o*-метоксифенильного остатка к атому азота в молекуле аминоантрахинона увеличивает прочность красителя к свету и к кислой атмосфере, в особенности к сернистому газу.<sup>29</sup>

<sup>9</sup> ICI, англ. пат. 447134.<sup>10</sup> ICI, англ. пат. 391859.<sup>11</sup> IG, англ. пат. 442726; см. также Bauer, герм. пат. 144634; см. также ссылку <sup>22</sup>.<sup>12</sup> Hall, Hey, JCS, 736 (1948).<sup>13</sup> Dreyfus, франц. пат. 750838—9.<sup>14</sup> Dreyfus, франц. пат. 750840.<sup>15</sup> Dreyfus, франц. пат. 750841.<sup>16</sup> Wuertz, Klein and du Pont, ам. пат. 2341891.<sup>17</sup> IG, англ. пат. 490372.<sup>18</sup> Eastman Kodak, ам. пат. 2311065.<sup>19</sup> British Celanese, англ. пат. 416611—2; 420591; 420593.<sup>9</sup> ICI, англ. пат. 447134.<sup>10</sup> ICI, англ. пат. 391859; 392250.<sup>11</sup> IG, англ. пат. 483585.<sup>12</sup> IG, англ. пат. 449537; 449611.<sup>13</sup> IG, герм. пат., Ann. J. 52786.<sup>14</sup> IG, англ. пат. 439944.<sup>15</sup> Eastman Kodak, ам. пат. 2268814.<sup>16</sup> Celanese Corp. of America, англ. пат. 639266.<sup>17</sup> Perkin, Hollins and British Dyestuffs, англ. пат. 248858.<sup>18</sup> Gutzwiller and Sandoz, ам. пат. 2433551.

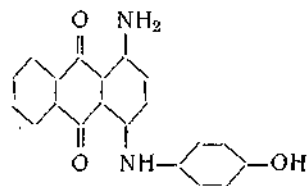


Синий краситель II, обладающий исключительной прочностью, получается нагреванием 4,8-динитроантрауфина с анилином, причем одна нитрогруппа замещается остатком анилина, и последующим восстановлением второй нитрогруппы. Очень прочны к свету и кислоте синие и сине-фиолетовые красители, получаемые конденсацией 4,8-динитроантрауфина (или других полинитрооксиантрахинонов) с сульфаниламидом или другими алифатическими или ароматическими аминами.<sup>30</sup> 1-Амино-4-(*п*-оксианилино)-антрахинон и его 1-алкильные, арильные аралкильные или циклоалкильные производные могут быть получены конденсацией 1-амино-4-оксиантрахинона или его производных с *п*-аминофенолом в присутствии борной кислоты и избытка фенола в качестве растворителя; полученные продукты красят ацетатный шелк, а после сульфирования красят шерсть.<sup>31</sup>

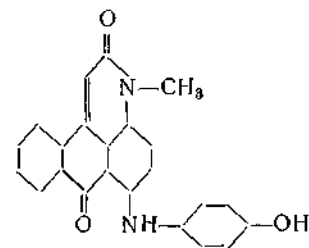
Среди Перлоновых прочных красителей, открытых фирмой IG и применяемых для крашения перлона, синтетического волокна типа найлона, есть несколько антрахиноновых производных, которые могут быть применены также для крашения ацетилцеллюлозы. Таковы, например, Перлоновый прочно-синий FFR, Перлоновый прочно-синий FFB, Перлоновый прочно-красно-фиолетовый R, Перлоновый прочно-зеленый ЗВ и Перлоновый прочно-зеленый ВТ.<sup>32</sup>



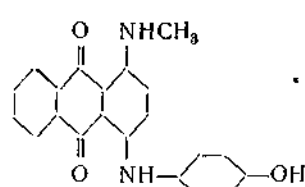
Перлоновый прочно-синий FFR



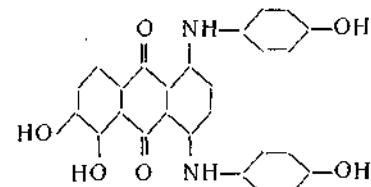
Перлоновый прочно-синий FFB



Перлоновый прочно-красно-фиолетовый R



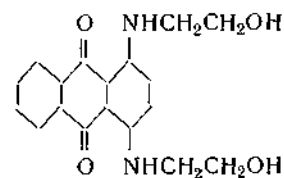
Перлоновый прочно-зеленый ЗВ



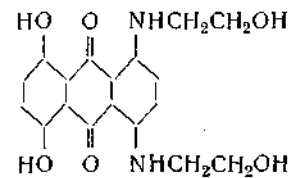
Перлоновый прочно-зеленый ВТ

#### АМИНОАНТРАХИНОНЫ С ГИДРОФИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В МОЛЕКУЛЕ

Можно привести несколько примеров замещенных аминоантрахинонов с оксалкильной, карбоксильной и другими группами в молекуле, введенными для облегчения диспергирования красителя в воде. В патентной литературе, как всегда, описывается введение самых различных групп, но главным заместителем является этаноламинная группа. Для получения ариламиноантрахинонов<sup>33</sup> хинизарин или лейкохинизарин нагревают с соответствующим амином. Так, нагреванием хинизарина с 30%-ным раствором моноэтаноламина<sup>34</sup> получают синий краситель III.



III



Целлитоновый прочно-сине-зеленый В

Целлитоновый прочно-сине-зеленый В получается аналогичным способом, — нагреванием лейко-1,4,5,8-тетраоксиантрахинона с двумя молями этаноламина.<sup>7</sup>

<sup>30</sup> Seymour, Salvin, ам. пат. 480269.

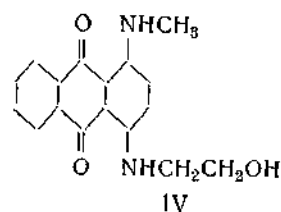
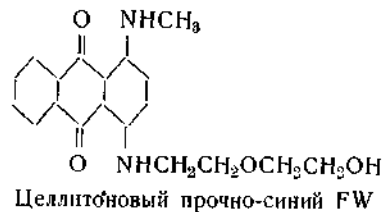
<sup>31</sup> Ciba, англ. пат. 536885.

<sup>32</sup> BIOS Misc. Rept. 20.

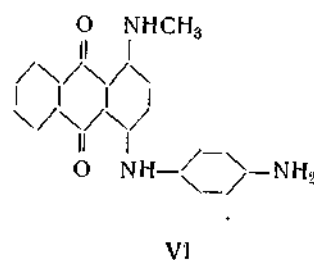
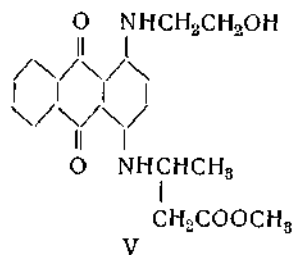
<sup>33</sup> См. гл. XXIX.

<sup>34</sup> IG, англ. пат. 289807.

Для получения несимметрично замещенных производных 1,4-диаминоантрахинона замена гидроксильных групп в молекуле хинizarина может быть проведена в две стадии. Целлитоновый прочно-синий FW является несимметричным производным 1,4-диаминоантрахинона, обе аминогруппы которого замещены различными алкильными группами. Целлитоновый прочно-синий FFR представляет собой смесь соединения IV (главная составная часть), 1,4-ди-(метиламино)-антрахинона и 1,4-ди-( $\beta$ -оксиэтиламино)-антрахинона (III); такая смесь обладает значительно лучшими колористическими свойствами, чем отдельные ее составные части.<sup>35</sup>



Нагревание эквимолекулярных количеств лейкохинизарина, этаноламина и метилового эфира  $\beta$ -амино-*n*-масляной кислоты с последующим окислением полученного продукта приводит к образованию синего красителя V.<sup>36</sup> 1,4,5-Триамино-8-антрахинонилглицин является очень прочным синим красителем.<sup>37</sup>



4- $\beta$ -Оксиэтиламино-1-диацетониламиноантрахинон — синий краситель.<sup>38</sup>

Производные 1,4-диаминоантрахинона, в молекуле которых одна аминогруппа замещена оксиалкильной, а другая гидроксильной или аминифенильной группами, красят в зеленые или зеленовато-синие цвета. Если лейкопроизводное хинизарина, 1,4,5-три- или 1,4,5,8-тетраоксиантрахинонов или их замещенных в ядре, обработать алкиламино и ариламино одновременно или после-

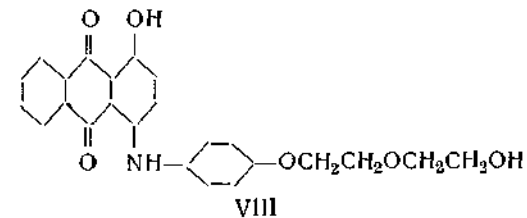
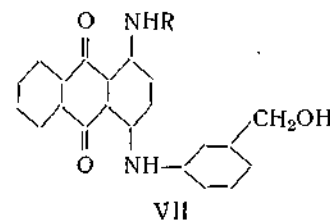
довательно, то получают 4-ариламино-1-алкиламиноантрахиноны.<sup>39</sup> Зеленый краситель получается нагреванием лейкохинизарина сначала с *n*-фенилендиамином, а затем с моноэтаноламино в присутствии борной кислоты и окислителя, например пятиокси мышьяка или двуокиси свинца.

Другой метод синтеза 1,4-диаминоантрахинонов, несимметрично замещенных у обоих атомов азота, заключается в следующем: обрабатывая лейкохинизарин аммиаком в мягких условиях, его переводят в лейко-1-амино-4-оксиантрахинон, прибавляют к невыделенному из реакционной смеси продукту два других основания, например метиламин и моноэтаноламин, нагревают приблизительно при 90° и окисляют воздухом и сульфатом меди.<sup>40</sup>

Для оксиалкилирования соединений, не являющихся производными 1,4-диаминоантрахинона, особенно хорошие результаты дает обработка первичных или вторичных аминов окисью этилена или этиленхлоргидрином, при которой одна или несколько  $\beta$ -оксиэтильных групп присоединяются к атому азота. Так, оксиалкилирование диаминохризаина дает чистый синий краситель высокой интенсивности.<sup>41</sup> Обработка зеленого красителя (VI) этиленхлоргидрином повышает его сродство к ацетатному шелку.<sup>42</sup>

Оксиэтилирование 1,4,5-триамино-8-оксиантрахинона дает синие красители.<sup>43</sup> Такие же красители могут быть получены из 1-амино-4-ариламиноантрахинонов с окисью этилена или этиленхлоргидрином, из 4-галогидозамещенных 1-ариламиноантрахинонов с помощью оксиалкиламинирования или из лейко-1,4-диаминоантрахинона одновременной или последовательной конденсацией с оксиалкиламином и ариламино.<sup>44</sup>

Возможно также введение *m*-оксиметиланилиногруппы, примером чего может служить соединение VII.<sup>45</sup> Красители типа VIII красят ацетилцеллюлозу и нейлон.<sup>46</sup>



<sup>35</sup> BIOS 987, стр. 155.

<sup>36</sup> Eastman Kodak, ам. пат. 2319043; другие варианты см. ам. пат. 2191029—30.

<sup>37</sup> Ciba, швейц. пат. 216166.

<sup>38</sup> Eastman Kodak, ам. пат. 2384889.

<sup>39</sup> Ciba, англ. пат. 425450; 430214; 429951; 423256.

<sup>40</sup> British Celanese, англ. пат. 507065; 507206.

<sup>41</sup> IG, англ. пат. 430658.

<sup>42</sup> IG, англ. пат. 275636.

<sup>43</sup> Ciba, англ. пат. 391859.

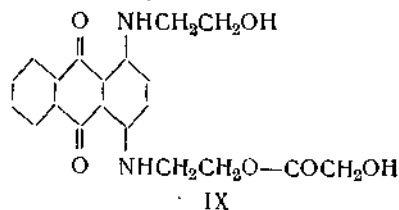
<sup>44</sup> Ciba, англ. пат. 425517; GP Ann. J. 86437; IG, англ. пат. 434906.

<sup>45</sup> Du Pont, англ. пат. 560817.

<sup>46</sup> Dyers, Dickey and Eastman Kodak, англ. пат. 593955; ам. пат. 2391011.

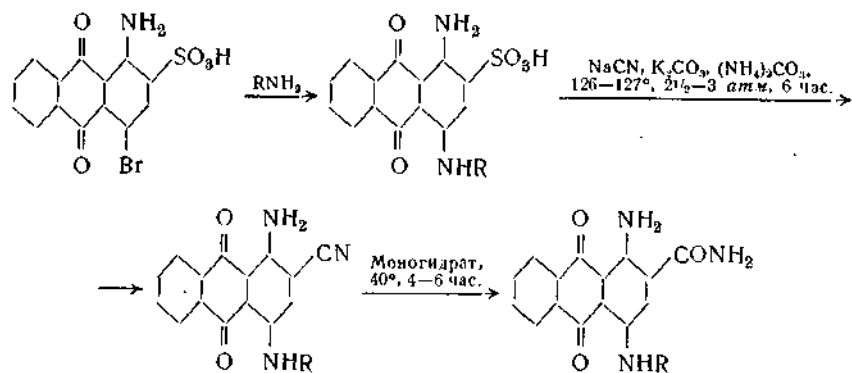


Синие и зеленые красители (например, краситель IX) получают нагреванием соединения III с одним молем хлорангидрида кислоты. Для получения красителя IX применяется хлорангидрид хлоруксусной кислоты; кипячением полученного хлоруксусного эфира с содовым раствором его переводят в гликолевый эфир IX.<sup>47</sup>



Зелено-синие красители получают обработкой гидросиламинопроизводных, например 4,8-дигидросиламиноантрафурина, с формальдегидом в спиртовом растворе в присутствии медной соли.<sup>48</sup> Эфиры соответственно замещенной антрахинон-2-карбоновой кислоты и полналкиленгликольмоноалкилового эфира, в молекуле которых число атомов углерода в алифатическом радикале меньше 16, также являются красителями для ацетилцеллюлозы; например, 1-амино-2-антрахинониловый эфир целлозольва красит в оранжевый цвет.<sup>49</sup>

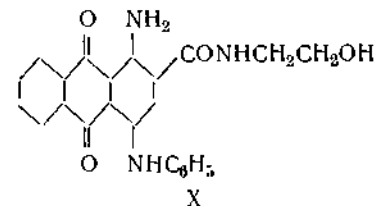
Целлитоновый прочно-синий FFB, FFG и FBG, в молекуле которых имеется амидная группа, получают из 4-бром-1-аминоантрахинон-2-сульфокислоты<sup>33</sup> по приведенной ниже схеме:<sup>7</sup>



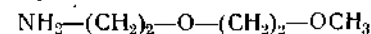
Целлитоновый прочно-синий FFB, FFG и FBG  
(R = CH<sub>3</sub>, циклогексил или CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

Целлитоновый прочно-синий FFG более прочен к свету и газообразным продуктам горения, чем другие целлитоновые синие красители.<sup>50, 51</sup>

Хлорангидрид 1-амино-4-анилиноантрахинон-2-карбоновой кислоты дает с моноэтаноламином синий краситель (X), прочный к свету и газообразным продуктам горения.<sup>52</sup>



Ярко-синие красители для ацетилцеллюлозы получают введением одного или нескольких алифатических полиэтаноксиамино-эфирных остатков в ядро антрахинона или присоединением их к атому азота амидов антрахинонкарбоновых кислот. Так, амин



конденсируется с хинизарином, образуя 4-алкиламино-1-окси-(фиолетовый) и 1,4-диалкиламиноантрахинон (ярко-синий).<sup>53</sup>

2-Бром-1-амино-4-ариламиноантрахиноны (или соответствующие 2-сульфокислоты) дают при нагревании с раствором гидросульфида натрия 2-меркаптопроизводные; при конденсации меркаптана с хлоргидрином глицерина получают светопрочные синие красители.<sup>54</sup> Для этой цели можно применять и иные реакции, а именно, конденсацию хлорантрахинонов с фталимидом, приводящую к образованию фталимидоантрахинонов, конденсацию хлорантрахинонов с антралиловой кислотой и аминантрахинонов с 5-сульфонилхлоридом салициловой кислоты.

## ВОДОРАСТВОРИМЫЕ КРАСИТЕЛИ

**Красители типа Солацетовых.** Имеется полная аналогия между азо- и антрахиноновыми красителями для ацетилцеллюлозы. В дополнение к водным дисперсиям нерастворимых красителей обоих рядов как в антрахиноновом, так и в азо-рядах были получены красители для ацетилцеллюлозы, содержащие сульфозфирные группы (красители типа Солацетовых, фирмы ICI). Введение сульфозфирной группы в молекулу красителя придает ему водорастворимость, причем его сродство к волокну, необходимое для прямого метода

<sup>47</sup> Dickey, Mc Nally and Eastman Kodak, ам. пат. 2411148.

<sup>48</sup> Seymour, Pull and Celanese Corp. of America, ам. пат. 2368682.

<sup>49</sup> Sillinger and ICI, англ. пат. 571663.

<sup>50</sup> FIAT 1313, III.

<sup>51</sup> См. также O'rip, House, ам. пат. 2484902.

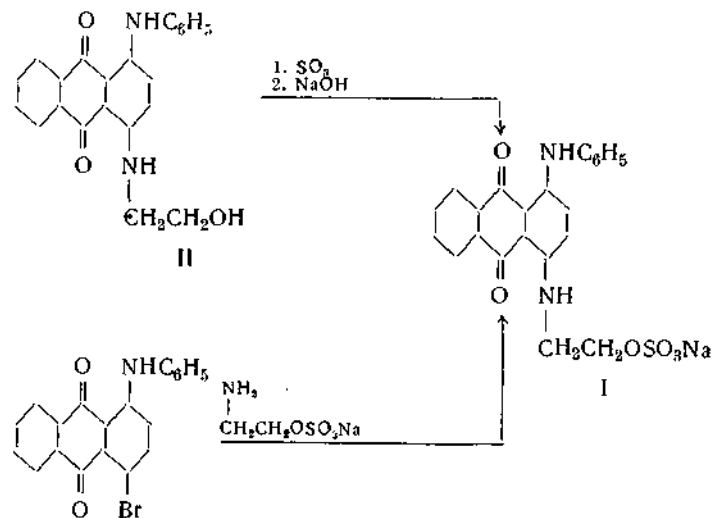
<sup>52</sup> British Celanese, англ. пат. 518725.

<sup>53</sup> ICI, англ. пат. 551160.

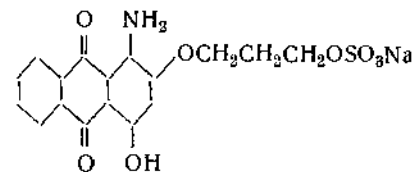
<sup>54</sup> Ciba, англ. пат. 607955.

крашения, сохраняется. Солацетовые красители обладают прекрасным сродством к нейлону, а некоторые из них могут применяться как красители для шерсти; получаемые выкраски несколько менее прочны, чем на ацетилцеллюлозе, а в некоторых случаях эти красители красят ацетилцеллюлозу и нейлон в различные тона.

Сульфозефир типа I могут быть получены из этаноламинопроизводных (II) обычными методами сульфирования олеумом или хлорсульфоновой кислотой, применяемыми в производстве смачивающих веществ, например натрийалкилсульфатов. Другой метод заключается в конденсации 1-бром-4-анилиноантрахинона с натриевой солью β-аминоэтилсульфата.<sup>55</sup>



Яркие синевато-фиолетовые красители получают сульфированием (серной кислотой или пиридином и щелочным пиросульфатом) 1-аминоантрахинонов с галоидом или метильной группой в молекуле в положении 2 и группой NH—CH(CH<sub>2</sub>R)—R'—OH в положении 4; (R—H или алкильная, а R'—алкиленовая группа).<sup>56</sup> Сульфо- или феноксигруппа в положении 2 может быть замещена при нагревании с двухатомным спиртом и щелочью. Так, при нагревании 1-амино-4-окси-2-феноксиантрахинона с едким кали, триметиленгликолем и пиридином при 60° получается соответствующий 2-оксипропоксидантрахинон, а при обработке 100%-ной серной кислотой при 15° — кислый сульфат, натриевая соль которого является ярко-красным красителем (III) для шерсти и ацетилцеллюлозы.<sup>57</sup>



Открытие красителей типа Солацетовых стимулировало поиски других способов повышения растворимости без ущерба для сродства к ацетилцеллюлозе и получения красителей, пригодных для шерсти, нейлона и ацетатного шелка. Фирма Kodak описывает ряд красителей, которые приобрели растворимость за счет сульфоалкиламиногруппы, алкильная группа которой содержит не менее двух атомов углерода;<sup>58</sup> примером могут служить 1-амино-4-тетрагидрофурфуриламиноантрахиноны с группой (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>3</sub>H в молекуле, связанной с атомом азота в положении 1.<sup>59</sup> Ионаминный тип красителей был расширен благодаря применению глюкозы и других оксиаллифатических альдегидов вместо формальдегида для альдегид-бисульфитных реакций.<sup>60</sup>

Хотя в молекуле водорастворимых красителей для ацетилцеллюлозы группы, придающие растворимость, обычно находятся в боковой цепи, наличие сульфогруппы в ядре не препятствует применению таких красителей для ацетилцеллюлозы. Кислотные красители типа Ализаринного прямого синего (например, 1-амино-4-анилиноантрахинон-2-сульфокислоты) могут применяться для крашения ацетилцеллюлозы, если в фенильном ядре в качестве заместителя имеется насыщенный углеводородный радикал (C<sub>3-6</sub>), например *n*-бутил.<sup>61</sup> Если анилино-группа замещается остатком аминоазобензола, получается прочный краситель чисто зеленого цвета;<sup>62</sup> если применяется *n*-нитроанилин, то образуется краситель черного цвета.<sup>63</sup> Фирма Sandoz описывает ряд красителей обычного 1,4-диариламиноантрахинонового типа, подвергаемых в случае надобности дальнейшему замещению, 4-арильная группа которых представляет собой *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>R—NR'—COCH<sub>3</sub>, где R — метильная или этильная группа, галоид, ациламидная, карбоксильная или карб-алкоксильная группа, а R' — водород, алкильная или оксиалкильная группа; эти красители получают нагреванием 4-галондопроизводных с соответствующим ариламином. В том случае, если в молекуле конечного продукта все еще содержится галоид, например, в положении 2 или 5, 8, это соединение можно обработать сульфитом

<sup>58</sup> Eastman Kodak, ам. пат. 2188369.

<sup>59</sup> Eastman Kodak, ам. пат. 2337566.

<sup>60</sup> IG, франц. пат. 829918.

<sup>61</sup> Sharing, Slinger, Tatum and ICI, англ. пат. 579017.

<sup>62</sup> ICI, англ. пат. 478665; 494237.

<sup>63</sup> ICI, англ. пат. 507748.

<sup>55</sup> Ciba, франц. пат. 849793; Olpin and British Celanese, англ. пат. 285641.

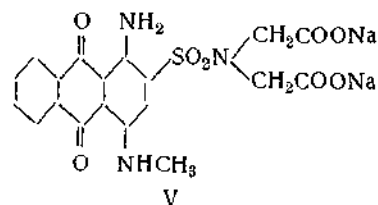
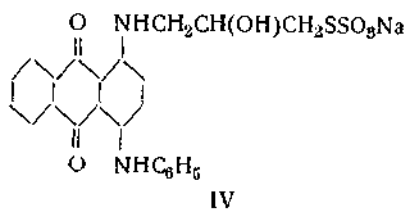
<sup>56</sup> ICI, англ. пат. 557456.

<sup>57</sup> Buckley, Tatum and ICI, англ. пат. 558433.

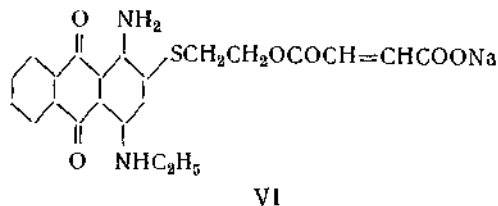
натрия или подвергнуть сульфированию. Таким путем получены синие красители для шерсти и ацетилцеллюлозы. Для этой цели применялись следующие ариламины: 4,1,2-NH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)-NHCOCH<sub>3</sub>; NH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)-N(CH<sub>3</sub>)-COCH<sub>3</sub> и 1,6,3-NH(COCH<sub>3</sub>)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>C-NH<sub>2</sub>.<sup>64</sup> Сульфирование продуктов конденсации фенола, аминоантрахинона и формальдегида дает красители для ацетилцеллюлозы.<sup>65</sup>

Для крашения ацетилцеллюлозы могут применяться также сернокислые эфиры (индигозоли; см. гл. XXXIV) лейкопроизводных кубовых красителей.<sup>66</sup>

Кроме сульфо- и сульфозэфирных групп, обычно применяемых для повышения растворимости, для этой цели пригодны также тиосульфатная, сульфамидная, карбоксильная и другие группы. Красители IV и V относятся к такому типу соединений.<sup>67</sup>



В соединении V к сульфамидному остатку присоединены две карбоксиметильные группы, и этот краситель красит ацетилцеллюлозу и шерсть в ровный синий цвет. ω-Оксиалкиламиноантрахиноны можно превратить в водорастворимые красители для ацетилцеллюлозы нагреванием с янтарным или фталевым ангидридом и нейтрализацией полученных кислых эфиров карбонатом натрия с образованием натриевых солей.<sup>68</sup> Карбоксильные группы могут быть введены присоединением к аминоантрахинону<sup>69</sup> α,β-ненасыщенной, например



акриловой, кислоты. Тиозфиры, например соединение VI, также являются водорастворимыми красителями для ацетилцеллюлозы.<sup>70</sup>

Остаток этаноламина сообщает красителю частичную растворимость, которая может быть увеличена удлинением цепи за счет превращения спирта в эфир. Так, лейкохинизарин конденсируется с β-аминоэтил-β'-оксиэтиловым эфиром с образованием 1-окси-4-алкиламино- или 1,4-диалкиламиноантрахинонов; или соответствующие отрицательно замещенные антрахиноны могут конденсироваться с ди- или тетраэтиленгликолевыми эфирами, образуя растворимые красители синего или зеленого цвета.<sup>71</sup> Применяются также водорастворимые красители, растворимость которых увеличивается за счет ряда гидроксильных, карбоксильных и эфирных групп. Антрахиноновые производные не меньше чем с двумя аминогруппами в молекуле и с группой —NH—X—O—CO—Y—COONa, где X — алкиленовый, а Y — алкиленовый или ариленовый остаток, растворимы в воде и красят ацетилцеллюлозу в прочные фиолетовые и синезеленые цвета. Их получают конденсацией три- или тетрааминоантрахинонов или их лейкопроизводных с одним молекул подходящего галоидоалкильного или глицидного эфира, одним молекул амина NH<sub>2</sub>—X—O—CO—Y—COOH, а также этерификацией соответствующего окси- или галоидоалкиламиноантрахинона с ди- или поликарбоновой кислотой. Например, конденсацией 1,4,5,8-тетрааминоантрахинона с кислым β-хлорэтиловым эфиром янтарной или малеиновой кислот в крезольном растворе получают синий краситель, тогда как из 1,4,5-триамино-8-аминоанилиноантрахинона и кислого γ-хлор-β-оксипропилового эфира янтарной кислоты образуется синезеленый краситель.<sup>72</sup>

Растворимость три- или тетрааминоантрахинонов может быть увеличена конденсацией с моногалогидоуксусной кислотой в фенольном растворе или с фталевым ангидридом в нитробензоле и выделением полученных продуктов в виде щелочных солей.<sup>73</sup>

Применяются также водорастворимые четвертичные соли; пиридиновая соль, полученная из 1-β-хлорэтиламино-4-анилиноантрахинона, красит ацетатный шелк в зеленовато-синие тона.<sup>74</sup>

Аминоантрахиноны могут быть превращены в различные производные фосфорной кислоты; при обработке оксиалкиламиноантрахинонов или самих аминоантрахинонов (например, 1,4-диамино-2-метоксидантрахинона) хлорокисью фосфора получают водорас-

<sup>64</sup> Sandoz, англ. пат. 551881.

<sup>65</sup> Sandoz, швейц. пат. 224874—9.

<sup>66</sup> Tectron Inc., англ. пат. 633717.

<sup>67</sup> IG, англ. пат. 490945; Ciba, англ. пат. 510453; IG, англ. пат. 496126.

<sup>68</sup> ICI, англ. пат. 506526; Tatum and ICI, ам. пат. 2329798; см. также Grossmann and Ciba, ам. пат. 2392663.

<sup>69</sup> IG, англ. пат. 478304.

<sup>70</sup> Grossmann and Ciba, ам. пат. 2441355.

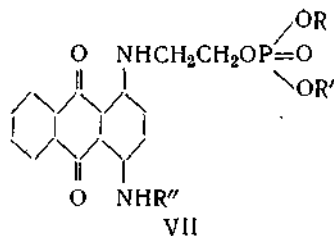
<sup>71</sup> IG, англ. пат. 512483.

<sup>72</sup> Ciba, англ. пат. 545251.

<sup>73</sup> Ciba, англ. пат. 546019; швейц. пат. 227585; 230214—7.

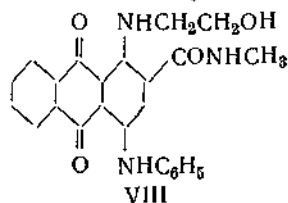
<sup>74</sup> ICI, англ. пат. 481942.

творимые красители.<sup>75</sup> Пригодны также фосфорные эфиры типа VII.<sup>76</sup>



### ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ ПРОДУКТАМИ ГОРЕНИЯ ГАЗА

Некоторые красители для ацетилцеллюлозы, особенно производные антрахинона, обесцвечиваются при продолжительном действии продуктов сгорания каменноугольного газа. Окислы азота, содержащиеся в дыме, диазотируют аминогруппы, образуя нитрозамины; сернистый газ, также находящийся в дыме, не играет существенной роли.<sup>77</sup> С целью исследования скорости обесцвечивания продуктами горения газа проводились опыты с применением окислов азота высокой концентрации при температуре 55° и RH 15%.<sup>78</sup> Обесцвечивание продуктами горения газа зависит от строения красителя, и при описании некоторых упомянутых ранее красителей была отмечена их устойчивость к действию продуктов сгорания газа. Современная патентная литература посвящена специальному изысканию синих красителей, обладающих высокой прочностью к обесцвечиванию продуктами горения газа. 1,4-Диаминоантрахинон и его производные с трифторметильной группой в молекуле в положении 2 очень прочны к свету и к продуктам горения газа.<sup>79</sup> Светопрочность красителей типа 1-алкиламино-4-ариламиноантрахинона увеличивается на 200—300%, а прочность к действию продуктов горения газа на 100%, если арильная группа имеет сложное строение, как, например, *n*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OSn<sub>3</sub>.<sup>80</sup> Соединение типа VIII—простейший краситель, для которого отмечена устойчивость



к продуктам горения газа.<sup>81</sup> 1-Оксиантрахиноны, замещенные в положении 4 группами —NH—Ar—CH<sub>2</sub>X, где X — CN, NHAг или ОСН<sub>3</sub> являются синими красителями, прочными к продуктам горения газа. Группа CH<sub>2</sub>X может быть заменена группой ОСН<sub>2</sub>COOH или ОСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>ОН.<sup>82</sup> При нагревании 1-амино-4-бутиламиноантрахинон-2-карбоновой кислоты с водным раствором цианистого натрия и бикарбоната образуется 3-цианосоединение; такие синие красители отличаются повышенной прочностью к обесцвечиванию продуктами горения газа.<sup>83</sup> При нагревании 1-окси-4-бутиламиноантрахинон-2-сульфокислоты с водным раствором цианистого натрия получается 2,3-дицианопроизводное, окрашивающее ацетилцеллюлозу в прочный красновато-синий цвет, очень устойчивый к обесцвечиванию кислотой.<sup>84</sup> Синие красители, прочные к действию продуктов горения газа, получают восстановлением 4,8-динитро-1,5-диоксиантрахинона хлористым оловом в щелочной среде до бисгидроксиламинопроизводных и конденсацией последних с альдегидами.<sup>85</sup> Некоторые антрапиридиновые производные, например 1-ацетил-6-*o*-толуидиноантрапиридон-4-сульфокислота, красят ацетилцеллюлозу в красные и красно-фиолетовые цвета, «особенно прочные к свету и устойчивые к обесцвечиванию кислотой».<sup>86</sup>

Поскольку азокрасители обладают относительно большей прочностью к дыму, а антрахиноновые прочнее к свету, целесообразно применять смесь этих красителей, что обеспечивает прочность к обоим воздействиям. Обесцвечивание продуктами горения газа может быть сведено к минимуму обработкой окрашенного материала тиосульфатом натрия,<sup>87</sup> триэаноламином,<sup>88</sup> *N*-β-оксиэтилэтилендиамином в спирте,<sup>89</sup> *N,N'*-дифенилэтилендиаминами,<sup>90</sup> цианамидом,<sup>91</sup> меламном и меламин-формальдегидными смолами.<sup>92</sup> Прочность к продуктам горения газа ацетатного шелка, окрашенного азо- или антрахиноновыми красителями, улучшается обработкой волокна в процессе крашения или после него реактивами типа 1,6-дианилиногексана.<sup>93</sup> Дураноловый Ингибитор GF является защитным агентом, предохраняющим окрашенное волокно от воздействия атмосферы.<sup>94</sup>

<sup>81</sup> Oipin, House, англ. пат. 603880.

<sup>82</sup> du Pont, ам. пат. 2335680; 2333384.

<sup>83</sup> British Celanese, англ. пат. 593485; 639587.

<sup>84</sup> Seymour и др., ам. пат. 2445007; 2496414; British Celanese, англ. пат. 614969.

<sup>85</sup> British Celanese, англ. пат. 552141.

<sup>86</sup> British Celanese, англ. пат. 613319.

<sup>87</sup> Bunbury, Giles and ICI, англ. пат. 460027.

<sup>88</sup> British Celanese, англ. пат. 571677.

<sup>89</sup> British Celanese, англ. пат. 612601.

<sup>90</sup> Collie, Giles, Wilkinson and ICI, ам. пат. 2416380.

<sup>91</sup> Bonard, ам. пат. 2440330; Dreyfus, англ. пат. 571056.

<sup>92</sup> Eastman Kodak, ам. пат. 2176506; British Celanese, ам. пат. 2403019.

<sup>93</sup> ICI, англ. пат. 558784.

<sup>94</sup> Knight, J. Soc. Dyers Colourists 66, 171 (1950).

<sup>75</sup> IG, англ. пат. 455092; 487878.

<sup>76</sup> Eastman Kodak, ам. пат. 2326047.

<sup>77</sup> Rowe, Chamberlin, J. Soc. Dyers Colourists, 53, 268 (1937).

<sup>78</sup> Ray и др., Am. Dyestuff Rept., 37, 529 (1948).

<sup>79</sup> Eastman Kodak, ам. пат. 2451478; см. также ам. пат. 2487045; 2466008—9.

<sup>80</sup> Eastman Kodak, ам. пат. 2459149.

## Глава XXVIII

АНТРАХИНОНОВЫЕ ПРОТРАВНЫЕ  
КРАСИТЕЛИ

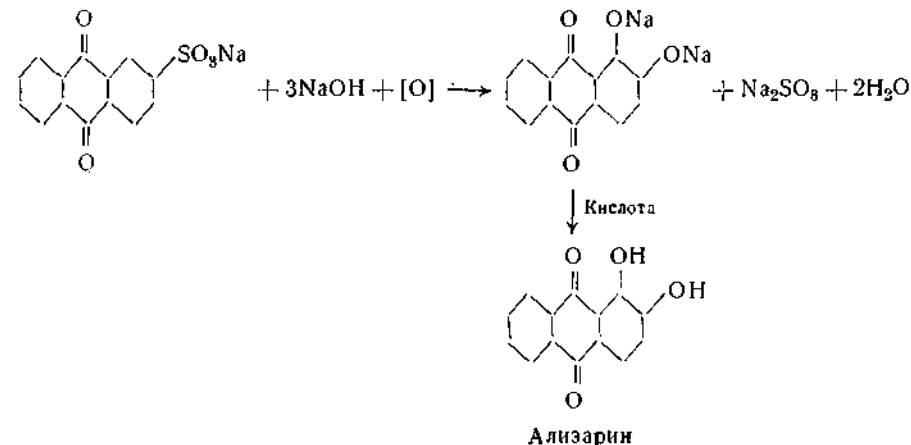
Из большого числа природных и синтетически полученных оксиантрахинонов только Ализарин<sup>1</sup> является в настоящее время технически ценным красителем. Некоторые другие оксиантрахиноны применяются как примеси к Ализарину для изменения оттенка выкрасок или как промежуточные продукты для получения красителей антрахинонового ряда.

## АЛИЗАРИН

Ализарин<sup>2</sup> (Робике, Колен, 1826; CI 1027) содержится в виде глюкозида руберитриновой кислоты<sup>3</sup> в корнях красильной марены (*Rubia tinctorum* и других видах *Rubia*), культивируемой и применяемой в качестве красящего вещества во многих странах. Гребе и Либерманн, установили, что Ализарин является 1,2-диоксиантрахиноном, и осуществили его синтез в 1868 г. Не прошло и года, как вместо первого синтеза Ализарина из дибромантрахинона появился технически осуществимый процесс сульфирования антрахинона с последующим сплавлением полученного продукта со щелочью. В течение двух дней этот способ был запатентован Каро, Гребе и Либерманном, а также Перкинным.

Этот искусственно получаемый Ализарин представлял собой смесь самого Ализарина, Флавопурпурина (1,2,6-триоксиантрахинона) и Антрапурпурина (1,2,7-триоксиантрахинона). Дальнейшие исследования показали, что образование Ализарина происходит не из антрахинондисульфокислоты, а из β-моносульфокислоты и что дисульфокислота, полученная при сульфировании, дает затем триоксипроизводные. Впоследствии выяснилось, что щелочное плавление сульфокислот антрахинона протекает не так, как обычно протекают эти реакции в бензольном и нафталиновом ряду, а сопровождается окислением, вследствие чего в молекулу вводится еще одна гидроксильная группа. Кох открыл, что при введении окислителя

выход Ализарина значительно повышается. Синтетический Ализарин производится<sup>4</sup> в настоящее время нагреванием натриевой соли β-антрахинонсulfокислоты («серебряной соли») с водным едким натром и азотнокислым (или хлорнокислым) натрием в автоклаве при 200°, получается растворимая динатриевая соль, из которой Ализарин выделяется подкислением. Фирма IG получает Ализарин нагреванием «серебряной соли», не содержащей дисульфокислоты (2400 кг), с 49%-ным раствором едкого натра (3200 кг) и азотнокислым натрием (400 кг) при 190—200° (10 атм) в горизонтальном автоклаве в течение 10 часов. Ализарин выделяется разбавлением водой, прибавлением соли и подкислением до pH 2. Выход пасты Ализаринового красного В 1750 кг, считая на 100%-ную. Ализариновый красный F получается аналогичным образом из «серебряной соли F», менее чистого продукта, чем «серебряная соль В», применяемого для производства Ализаринового красного В.<sup>5</sup>



Для получения Ализарина, не содержащего триоксипроизводных, необходим чистый моносульфат. Поэтому при сульфировании, во избежание дисульфирования, некоторое количество антрахинона оставляют несulfированным. По методу Ильинского<sup>6</sup> сульфирование проводят полностью, смесь моно- и дисульфокислот подвергают щелочному плавлению и Ализарин отделяют от Флавопурпурина и Антрапурпурина в виде кальциевых солей. В лаборатории Ализарин и другие оксиантрахиноны очищаются возгонкой; Ализарин возгоняется при 110°, а Флавопурпурин и Антрапурпурин при 160 и 170°; если Ализарин возгоняется при 140°, то это свидетельствует о содержании в нем примеси этих триоксиантрахинонов.

<sup>1</sup> См. Richter, Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, I, стр. 203, London, 1937.

<sup>2</sup> Для изучения истории Ализарина, его промышленного и экономического значения см. Wahl, Bull. soc. chim. (4) 41, 943 (1927); Fieser, J. Chem. Education, 7, 2609 (1930).

<sup>3</sup> Richter, JCS 1701 (1936); Zemplén, Math. naturw. Anz. ungar. Akad. Wiss. 58, 380 (1939).

<sup>4</sup> Uimann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Aufl. I, стр. 197 Berlin, 1928, S.

<sup>5</sup> BIOS, 1484.

<sup>6</sup> Wedekind and Co., герм. пат. 140127—9; 194955.

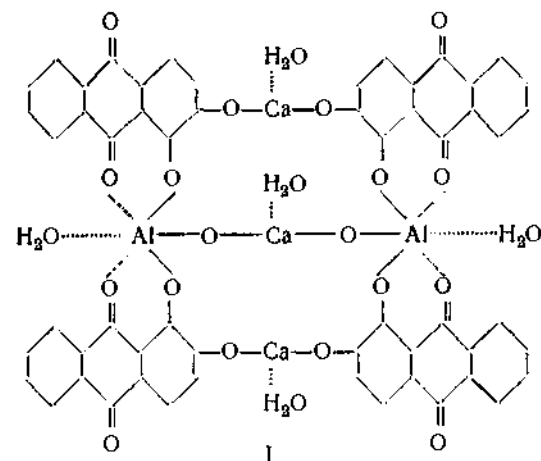
Интересным методом получения Ализарина, с помощью которого, как утверждают, получается очень чистый продукт без примеси изомеров, является нагревание антрахинона с едким кали, хлоратом натрия и водой при 200° в открытом сосуде или в автоклаве до исчезновения окислителя.<sup>7</sup> Описано получение Ализарина с выходом 90—93% нагреванием антрахинона, раствора едкого натра, сернистого натрия и азотнокислого кальция при 220—225° в автоклаве.<sup>8</sup>

Ализарин кристаллизуется из спирта в блестящих коричневатожелтых иглах и возгоняется в оранжево-красных иглах, т. пл. 290°, т. кип. 430°; он легко растворяется в обычных органических растворителях, растворяется в водном растворе едкого натра с пурпурным окрашиванием. Ализарин типичный протравный краситель, нерастворимый в воде; он поступает в продажу в виде 20%-ной пасты. Ализарин является полигенетическим красителем, красящим, в зависимости от применяемой протравы, в разные цвета: розово-красные на алюминиевой, красно-фиолетовые на оловянной, коричнево-фиолетовые на хромовой и фиолетово-черные на железной протраве. Его применяют в крашении и набивке по алюминиевой протраве для получения хорошо известного кумача (Турецкого красного). Чистый Ализарин красит в синевато-красный цвет; для получения желтого оттенка Ализарин смешивают с Пурпурином, Флавопурпурином или Антрапурпурином. Ализариновое крашение является трудоемким процессом, состоящим из ряда длительных операций: пропитывание маслом (ранее для этой цели применялось прогорклое оливковое масло, которое заменено теперь ализариновым маслом), протравливание сульфатом алюминия и известью, фиксирование, крашение, запаривание и мылование. Кумач высоко ценится за прекрасный цвет и высокую прочность и все еще применяется для крашения хлопчатобумажной пряжи и в ситцепечатании, особенно в Индии; тем не менее, Ализарин постепенно вытесняется красными азоидными красителями, которые значительно проще наносятся на волокно.

Ализариновые лаки, применяемые для изготовления красок, типографских чернил и т. п., получают растворением Ализарина в растворе едкого натра и обработкой при кипении ализариновым маслом, сульфитом натрия, ацетатом алюминия и раствором ацетата кальция. Изменяя условия обработки, получают лаки различных тонов, оттенков, консистенции и маслосоемкости.<sup>9</sup> Для получения лаков применяются также и другие антрахиноновые протравные и кислотные красители.

Кумач является образующимся на волокне лаком, в состав которого входят алюминий и кальций. Состав лака и структура комплекса Ализарин-алюминий-кальций меняется в зависимости от

условий крашения. Банкрофт, изучавший правило фаз для реакции между Ализарином и алюминием, рассматривает лаки как адсорбционные комплексы.<sup>10</sup> Жирная кислота, применяемая в ализариновом крашении, действует как диспергирующий агент для комплекса кальций-алюминий-ализарата, но сама не входит в состав комплекса.<sup>11, 12</sup> Фирц-Давид и Рутисхаузер<sup>12</sup> рассматривали кумачовый лак как вполне определенное соединение, которое соответствующей обработкой может быть выделено в чистом виде и в котором Ализарин, алюминий и кальций содержатся в молярном отношении 4 : 2 : 3. Лак кристаллизуют из пиридина в виде пиридинового комплекса. Для кумачового лака, содержащего 5 молей воды,<sup>12</sup> предложена формула I



Строение лака требует дальнейшего изучения; однако то, что атом алюминия находится в хелатном комплексе между гидроксильной группой в положении 1 и смежной карбонильной группой, а гидроксильная группа в положении 2 образует соль с кальцием, не вызывает сомнения. Кальций может быть заменен другим металлом, в том числе и алюминием.

Гейер и Смит<sup>13</sup> получили кобальтовый, медный и другие комплексы 1-оксиантрахинона, медный комплекс 2-ацетиализарина и привели аналитические и спектральные доказательства того, что

<sup>7</sup> BASF, герм. пат. 186526.

<sup>8</sup> Ильинский и др., Пром. орг. хим. 2, 9 (1936).

<sup>9</sup> Yates, Ind. Chemist, 18, 348 (1942).

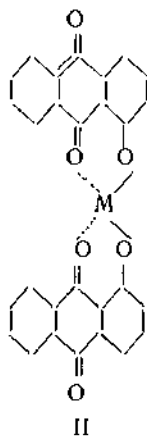
<sup>10</sup> J. Phys. Chem. 36, 3137 (1932) и более ранние статьи.

<sup>11</sup> Haller, Kolloid-Z. 13, 263 (1913); Helv. Chim. Acta 23, 1529 (1940); J. Soc. Dyers Colourists 58, 141 (1942).

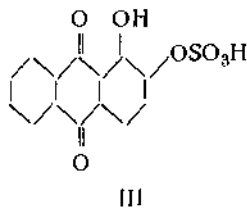
<sup>12</sup> Helv. Chim. Acta 23, 1298 (1940).

<sup>13</sup> JACS 64, 1649 (1942).

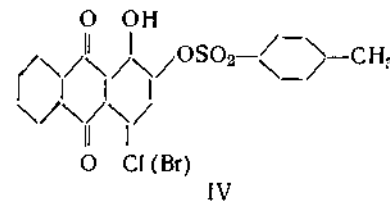
внутримолекулярные или хелатные комплексы типа II образуются в случае, например, четырехкоординатного кобальта, никеля и меди.



**Производные Ализарина.** Действием на Ализарин серного ангидрида в пиридине получают интересное производное Ализарина — его  $\beta$ -сульфоэфир (III). При набивке на хлопке в сочетании с сульфатом алюминия и ацетатом кальция это соединение дает выкраски, прочные к трению.<sup>14</sup>



$\beta$ -Гидроксильная группа легче вступает в обычные реакции, чем  $\alpha$ -гидроксильная группа, вследствие способности последней образовывать хелатную связь с близлежащей карбонильной группой; однако в определенных условиях могут быть получены ди-*o*-производные, например диметилловый эфир. Ализарин образует при бромировании<sup>15</sup> 3-бромпроизводное, в то время как 2-метилловый эфир дает 4-бромпроизводное. 4-Хлор- и 4-бромализарин получают галонированием ализарин-2-*n*-толуолсульфоната до соединения IV и последующим отщеплением *n*-толуолсульфонильной группы серной кислотой.<sup>16</sup>



Ализарин не реагирует с иодом в кипящем пиридине, тогда как  $\beta$ -оксиантрахинон в этих условиях дает с почти количественным выходом 3-иодпроизводные.<sup>17</sup> 3-Иодализарин был впервые получен действием на 1-метилловый эфир Ализарина иодом в пиридине и последующим деметилированием бромистоводородной кислотой;<sup>17</sup> недавно он получен из диметилового эфира 3-аминоализарина реакцией Зандмейера с последующим деметилированием.<sup>18</sup> Для биологических исследований 3-иодализарин представляет интерес вследствие непроницаемости для рентгеновских лучей.<sup>18</sup> 4-Иодализарин, который также может быть использован в качестве рентгеноконтрастного вещества, был получен из 2-метилового эфира 4-аминоализарина реакцией Зандмейера и деметилированием действием хлористого алюминия.<sup>16</sup>

Нитрование Ализарина дает в зависимости от условий ведения реакции 3- или 4-нитросоединение. 3-Нитроализарин (Ализариновый оранжевый) (Розеншильд, 1876; CI 1033) (оранжево-желтые иглы, т. пл. 244°, с разл.) получается нитрованием Ализарина в концентрированной серной кислоте в присутствии борной кислоты или 62%-ной азотной кислотой в *o*-дихлорбензоле при 40°;<sup>5</sup> 3-нитроализарин имеет ограниченное применение для крашения по алюминиевой протраве в оранжевый цвет. 4-Нитроализарин (Перкин, 1876; CI 1031) (коричневато-желтые иглы, т. пл. 289°, с разл.) получается нитрованием Ализарина в серной кислоте или олеуме при -5° или -10° или, лучше, нитрованием дибензоата Ализарина с последующим щелочным гидролизом. Восстановление неочищенных  $\alpha$ - и  $\beta$ -нитропроизводных сернистым натрием дает соответствующие амины: Ализариновый гранатовый R (MLB; CI 1032) и Ализариновый каштановый (B; CI 1041), состоящий в значительной степени из 3-амино-1,2,4-триоксиантрахинона; оба эти красителя в данное время больше не применяются. Приудом (1877) заметил, что при действии концентрированной серной кислоты на глицериновые растворы Ализарина и  $\beta$ -нитроализарина (применяемые в ситцепечатании) получается синий краситель, обладающий как свойствами протравного красителя, так и слабо выраженными свойствами основного красителя. Брунк (1881) получил этот краситель — Ализариновый синий (CI 1066) в чистом виде, а Гребе установил,

<sup>14</sup> Barnes, Service, Thomas and Scottish Dyes, англ. пат. 358465.

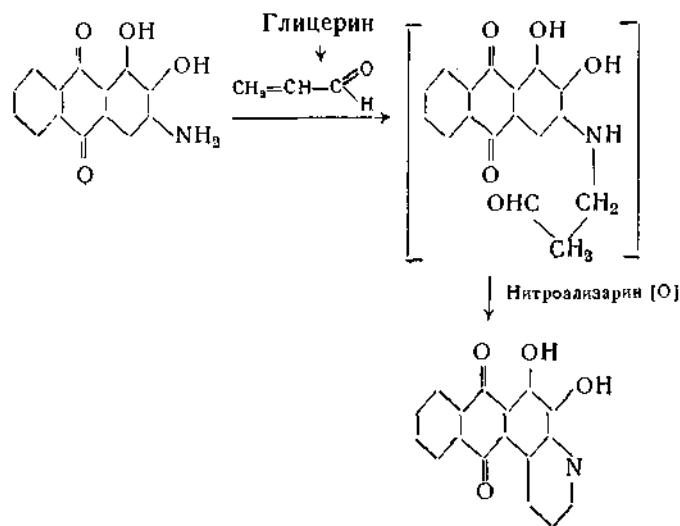
<sup>15</sup> Perkin, JCS 27, 401 (1874); Perkin, Haddock, ibid. 1512 (1933); Dimroth, Schultze, Heinze, Ber. 54, 3035 (1921).

<sup>16</sup> Joshi, Tilak, Venkataraman, Proc. Indian, Acad. Sci. 34A, 304 (1951).

<sup>17</sup> Perkin, Story, JCS 2620 (1931).

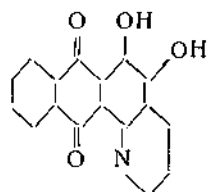
<sup>18</sup> Pratt, Archer, JACS 71, 2938 (1949).

что он является производным пиридина и выяснил вероятный механизм реакции его образования.

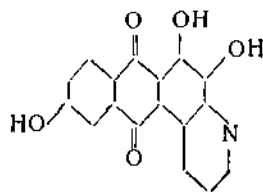


Ализариновый синий

Скрауповский синтез хинолина (из анилина, нитробензола, глицерина и концентрированной серной кислоты) был открыт на основании этой реакции. В данное время Ализариновый синий получается нагреванием смеси 3-нитро- и 3-аминоализарина с глицерином и 83%-ной серной кислотой при 110° в течение 3 часов. Подобно Ализарину, Ализариновый синий является нерастворимым протравным красителем; поэтому для ситцепечатания применяется его растворимое бисульфитное соединение — Ализариновый синий S (В; CI 1067). Из 4-аминоализарина реакцией Скраупа получается изомер Ализаринового синего — Ализариновый зеленый (его бисульфитное соединение выпускается в виде пасты под названием Ализариновый зеленый S; CI 1068). Аналогично из 3-аминофлаво-



Ализариновый зеленый

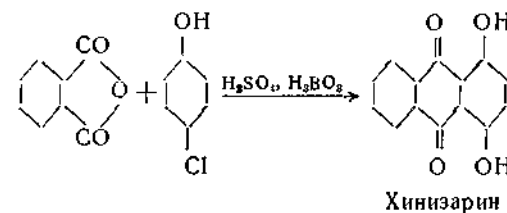


Ализариновый черный Р

пурпурина получается Ализариновый черный Р (MLB; CI 1069); его бисульфитное соединение поступает в продажу под названием Ализариновый черный S (CI 1070).

**Другие диоксиантрахиноны.** Известны все девять изомеров Ализарина; ни один из них не применяется в качестве красителя, но 1,4-, 1,5- и 1,8-соединения, особенно первое из них, являются ценными промежуточными продуктами.

Хинизарин (Гримон, 1873; CI 1028) вырабатывается в большом масштабе в связи с производством таких красителей для ацетатного шелка, как Ализарин цианин зеленый и Ализарин ирисол. Удобным методом получения хинизарина является взаимодействие фталевого ангидрида с *n*-хлорфенолом в присутствии серной кислоты и борной кислоты.<sup>19</sup>



Хинизарин

Фирмой IG установлено, что эта реакция может проводиться в отсутствие борной кислоты, а также с применением хлористого алюминия вместо серной и борной кислот.<sup>20</sup> Интересно также предложение применять в этой реакции вместо *n*-хлорфенола диазотированный *n*-хлоранилин.<sup>21</sup>

Хинизарин образуется также по реакции Бона-Шмидта, протекающей при окислении антрахинона в определенных условиях дымящей серной кислотой в присутствии нитрита натрия и борной кислоты.<sup>22</sup> Известен также метод электрохимического окисления антрахинона в хинизарин.<sup>23</sup>

Синтез, подтверждающий строение хинизарина, заключается в конденсации малеинового ангидрида с 1,4-диоксиафталином в присутствии хлористого натрия и хлористого алюминия при 220°.<sup>24</sup> 5-Хлорхинизарин получается нагреванием 5-хлор-1-нитроили 5-хлор-1-аминоантрахинона с серной кислотой в присутствии борной кислоты и нитрита натрия при 150—220°.<sup>25</sup>

<sup>19</sup> Бигелов, Рейнольдс, Синтезы органических препаратов I, стр. 458, ИЛ, 1949; см. также Sieverpiper and Allied Chemical and Dyestuff, ам. пат. 2445538.

<sup>20</sup> BIOS 987.

<sup>21</sup> Gubelmann, Wieland and Newport Chem. Corp., ам. пат. 1790915.

<sup>22</sup> Schmidt, Bull. soc. ind. Mulhouse 84, 409 (1914).

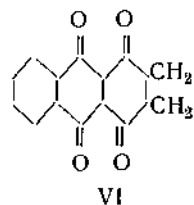
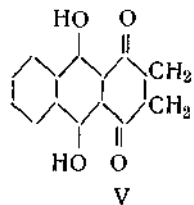
<sup>23</sup> Rasch, Lowy, Trans. Electrochem. Soc. 62, 8 (1932).

<sup>24</sup> Zahn, Ochwat, Ann. 462, 72 (1928).

<sup>25</sup> Lulek, Vuxbaum and du Pont, ам. пат. 2346772.



Ценность хинizarина как промежуточного продукта заключается в его реакционной способности, проявляющейся особенно в лейкоформе. При нагревании хинizarина с ариламином, например с *n*-толуидином, одна или обе гидроксильные группы в молекуле хинizarина замещаются ариламиногруппами.<sup>26</sup> Цан и Охват показали,<sup>24</sup> что лейкохинizarин, по всей вероятности имеющий строение V, может быть осторожным окислением превращен в дигидрохинizarинхинон (VI), изомерный хинizarину.<sup>27</sup>



Хинон VI реагирует с ароматическими аминами, образуя, например, 1-*n*-толуидино-4-оксиантрахинон. Реакционная способность хинizarина может быть использована для синтеза ряда других производных антрахинона. При кипячении водной смеси хинizarина, сульфита натрия и окиси меди получается натриевая соль 2-сульфокислоты с теоретическим выходом; 1,4,5,8-тетраоксиантрахинон не реагирует в этих условиях.<sup>28</sup> Хинizarин (или лучше натриевая соль 2-сульфохинizarина) дает с цианистым калием 2,3-дигидрохинizarин, который может быть переведен гидролизом в дикарбоновую кислоту. Эта кислота вступает в реакции, характерные для *o*-дикарбоновых кислот, например конденсируется с ароматическими углеводородами.<sup>29</sup> Самоконденсация *m*-оксибензойной кислоты или нагревание антрахинон-1,5-дисульфокислоты с известковым молоком под давлением приводят к соответствующему диоксисоединению — Антраруфину (Шунк, Ремер, 1878; CI 1029); аналогично из 1,8-антрахинондисульфокислоты образуется Хризазин (Либерманн, 1876; CI 1030). Подходящими условиями для такого гидросилирования является нагревание при 215° калиевой соли дисульфокислоты, воды, мела и хлористого магния в течение нескольких часов.<sup>5</sup>

### ТРИОКСИАНТРАХИНОНЫ

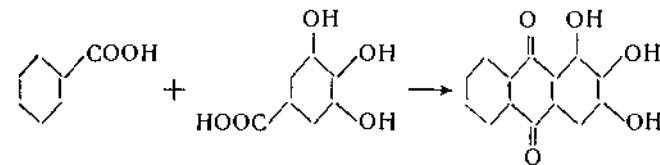
Оксипроизводные Ализарина имеют большое значение. Антрагаллол (CI 1035) получается нагреванием смеси бензойной и галловой кислот со смесью моногидрата и олеума при 120°.

<sup>26</sup> См. гл. XXIX.

<sup>27</sup> См. также Green, JCS 1428 (1926); IG, англ. пат. 380062.

<sup>28</sup> Marshall, JCS 3206 (1931).

<sup>29</sup> Marschalk, Bull. soc. chim. (5) 2, 1809 (1935); (5) 4, 184 (1937).

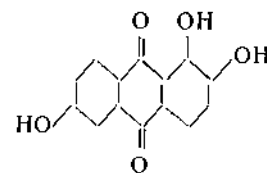


Антрагаллол

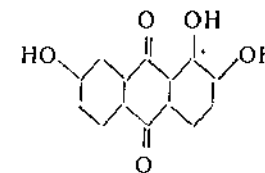
Однако одновременно некоторая часть галловой кислоты самоконденсируется, образуя гексаоксисоединение — руфигалловую кислоту (Руфигаллол; CI 1052); эта примесь не является нежелательной, так как улучшает оттенок. Антрагаллол представляет некоторый практический интерес, так как дает прочные коричневые выкраски по хромовой протраве. Смесь Антрагаллола и Руфигаллола поступает в продажу под названием Ализариновый коричневый HD (IG).

Окисление Ализарина двуокисью марганца и серной кислотой (реакция Бона-Шмидта) приводит к образованию Пурпурина (1,2,4-триоксиантрахинона) (CI 1037), красящего по алюминиевой протраве в алый цвет; он является ценным промежуточным продуктом для получения кислотных протравных красителей.<sup>26</sup> Пурпурин можно синтезировать также нагреванием при 250°<sup>28</sup> в автоклаве хинizarин-2-сульфоната натрия с гашеной известью и водой.

Флавопурпурин (CI 1039) и Антрапурпурин (CI 1040) получают из антрахинон-2,6- и 2,7-дисульфокислот аналогично получению Ализарина из β-моносульфокислоты.

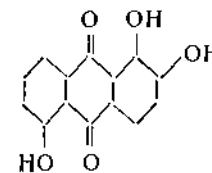


Флавопурпурин



Антрапурпурин

Сплавление Антраруфина с едким кали или действие на Ализарин серной кислоты и борной кислоты приводит к образованию Ализаринового яркого бордо R (Bu) (CI 1038). Эти триоксиантрахиноны производятся в чистом виде и применяются для смешения с Ализарином в целях получения новых оттенков.



Ализариновый яркий бордо R

## ПОЛИОКСИАНТРАХИНОНЫ

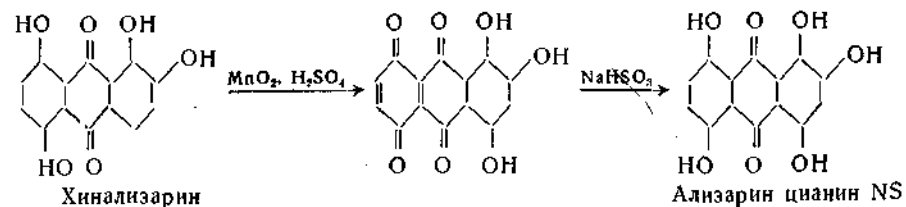
Пытаясь провести сульфирование Ализаринового синего, Бон (1888) сделал существенное наблюдение, что при действии дымящей серной кислоты при умеренной температуре на антрахинон и его производные они могут непосредственно превращаться в оксипроизводные. Таким путем в молекулу Ализаринового синего можно ввести три гидроксильные группы; бисульфитное соединение полученного красителя поступает в продажу под названием Ализарин индиго синий S (BASF; CI 1072) и употребляется для крашения шерсти по хромовой протраве. Чаще всего, если это возможно, две гидроксильные группы вступают в незамещенное кольцо в пара положение. Из самого антрахинона этим путем получается хинализарин, но этот метод представляет особую ценность для дальнейшего гидроксирования оксиантрахинонов и для получения тетра-, пента- и гексаоксиантрахинонов. Шмидт (Бу) открыл эту реакцию независимо от Бона и сделал даже более важное наблюдение, что следы селена и ртути, часто присутствующие в продажной серной кислоте, являются сильными катализаторами и что борная кислота оказывает большое влияние на смягчение и регулирование течения реакции.

Ниже приводятся несколько примеров внесенных с тех пор экспериментальных видоизменений в реакцию Бона-Шмидта:

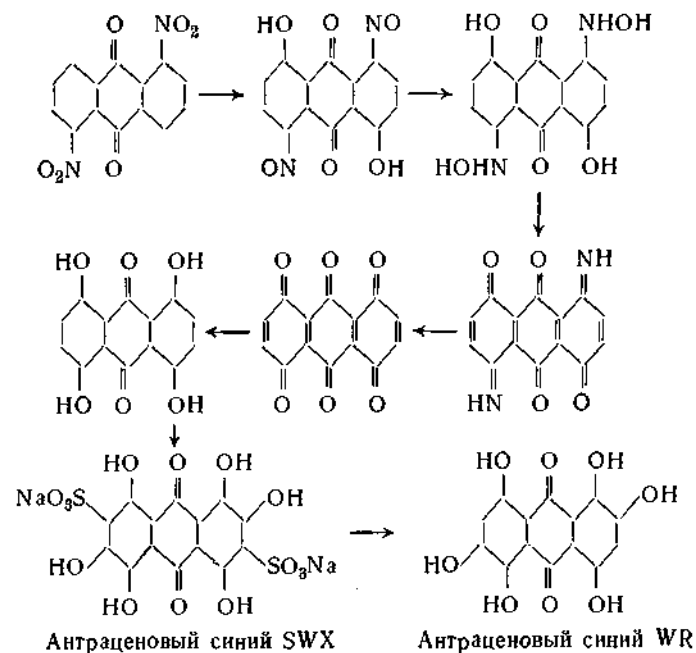
1. При обработке Ализарина 80%-ной дымящей серной кислотой при 30° не происходит сульфирования, а две гидроксильные группы вступают в ядро, образуя Ализариновый бордо В или Хинализарин (Шмидт, 1890; CI 1045), который красит по алюминиевой протраве в цвет бордо. Первичными продуктами реакции являются, по видимому, сернокислые эфиры, гидролизующиеся затем до оксисоединений. Введение борной кислоты задерживает и регулирует реакцию вследствие образования эфиров борной кислоты ( $AQ-OB=O$ ), а также хелатных соединений, в которых атом бора связан с  $\alpha$ -гидроксильной и карбонильной группами. Это позволяет получать промежуточные соединения; в частности при получении Ализаринового бордо В реакцию можно остановить на стадии образования Ализаринового яркого бордо R.

2. Окисляющее действие концентрированной серной кислоты может быть использовано при 160—200°, причем необходимо присутствие следов селена как катализатора. Разложение, которое может произойти при такой высокой температуре, предотвращается добавлением борной кислоты, которая увеличивает стабильность соединения.

3. Могут прибавляться окислители, например нитрит натрия, вместе со следами ртути, служащей катализатором. Применяя двуокись марганца и серную кислоту, получают антрадихинон, который осторожным восстановлением превращают далее в соответствующее оксисоединение.



4. При действии дымящей серной кислоты и серы на 1,5-динитроантрахинон или смесь 1,5- и 1,8-соединений протекает сложный ряд реакций (см. образование Нафтазарина из динитронафталинов). Через промежуточное образование антрахинон-1,4,5,8-дихинонимина и антрадихинона получается 1,4,5,8-тетраоксиантрахинона, а дальнейшим действием серного ангидрида и серной кислоты — 1,2,4,5,6,8-гексаоксиантрахинон-3,7-дисульфокислота (Антраценовый синий SWX) (Бон, 1891; CI 1063). Гидролиз серной кислотой в конечном счете дает гексаоксиантрахинон — Антраценовый синий WR (В) (Ализарин цианин R, Бу) (Бон, 1891; CI 1062).



Когда антрахинон- $\beta$ -сульфокислоту, замещенную гидроксильной группой в соседнем  $\alpha$ -положении, сплавляют со щелочью, происходит нормальная замена сульфогруппы на гидроксильную, как это имеет место и в бензольном и нафталиновом рядах. Так, 1,2,5,6-тетраоксиантрахинон получается с хорошим выходом при нагревании

антраруфин-2,6-дисульфокислоты с едким натром и хлоратом натрия при 260—270°. <sup>30</sup>

Ализариновый бордо В красит по алюминиевой протраве в бордо-красный, а по хромовой протраве в фиолетово-синий цвет. Краситель дает чувствительные цветные реакции с ионами различных металлов, например Be, Zr, Th, <sup>31</sup> и применяется для определения мельчайших количеств бора в стали. Ализарин цианин NS (By; CI 1050) красит в красно-фиолетовый цвет по алюминиевой протраве и в красновато-синий по хромовой протраве; последний обладает хорошими прочностями и более широко применяется. Шерсть окрашивается в прочный синий цвет из одной ванны, содержащей хромовые соли. Антраценовый синий WR дает по алюминию фиолетовые, по хрому синие тона и является ценным красителем для шерсти во всех видах и для кожи. Ализарин цианин черный G (3-нитро-1,2,4,5,7,8-гексаоксиантрахинон) (By; CI 1065) получается нагреванием 3-нитроантрапурпурина с двуокисью марганца и олеумом и после хромирования <sup>32</sup> красит шерсть в прочный черный цвет

### СВОЙСТВА И РЕАКЦИИ ОКСИАНТРАХИНОНА

Оксиантрахиноны являются окрашенными соединениями от желтого до красного цвета. Спектр поглощения в нейтральном и щелочном растворе настолько характерен, что применяется для идентификации соединений. <sup>33</sup> Окрашивание в растворе серной кислоты и изменение цвета раствора от прибавления борной кислоты является очень ценной реакцией для характеристики оксиантрахинонов и может определяться визуально или спектроскопически. <sup>33</sup> Ализарин и многие другие оксиантрахиноны, так же как их сульфокислоты, меняют окраску с изменением pH и, следовательно, могут иногда применяться в качестве индикаторов. В спиртовом растворе при pH 5,6—6,8 желтый цвет Ализарина переходит в фиолетовый.

Оксиантрахиноны применяются как реактивы в колориметрии для открытия и определения металлов; <sup>34</sup> так, например, Zr и Hf могут быть определены в очень маленьких количествах. <sup>35</sup> Получены спектрофотометрические доказательства того, что гафний-ализариновый лак является не координационным комплексом, подобно

алюминиевому лаку, а солью  $(C_{14}H_6O_2) \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} HfO$ , в которой замещены атомы водорода обеих гидроксильных групп.

<sup>30</sup> Marshall, JCS 254 (1937).

<sup>31</sup> Komarowsky, Korenmann, Z. anal. Chem. 94, 247 (1933).

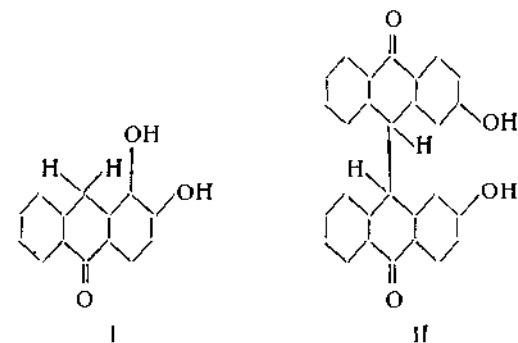
<sup>32</sup> Schmidt, J. Soc. Chem. Ind. 33, 1040 (1914).

<sup>33</sup> Meek, Watson, JCS 109, 544 (1916).

<sup>34</sup> См. Fiegl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig, 1938.

<sup>35</sup> Liebhaufsky, Winslow, JACS 60, 1776 (1938); 69, 1130 (1947).

$\alpha$ -Гидроксильная группа обладает характерными свойствами, указывающими на наличие водородной связи с соседней карбонильной группой.  $\alpha$ -Оксиантрахиноны образуют кристаллические соединения с боркусусным ангидридом, <sup>36</sup> и лакообразующие свойства протравных красителей антрахинонового ряда зависят главным образом от наличия одной или нескольких  $\alpha$ -гидроксильных групп, хотя наличие второй гидроксильной группы в *o*-положении к  $\alpha$ -гидроксилу необходимо для того, чтобы краситель обладал хорошими протравными свойствами.  $\alpha$ -Гидроксильные группы значительно более устойчивы к метилированию, чем  $\beta$ -гидроксильные; например, Ализарин при обычных условиях метилирования дает 2-монометилловый эфир. Подобно антрахинону и другим его производным, оксиантрахиноны могут восстанавливаться гидросульфитом в щелочной среде до лейкосоединений — антрагидрохинонов и до антронов или антранолов — в кислой среде. Перкин <sup>37</sup> обстоятельно изучил продукты восстановления оксиантрахинонов и показал, что наличие  $\alpha$ -гидроксильной группы задерживает восстановление, но если присутствует также и  $\beta$ -гидроксильная группа, то восстановление идет легко; так, Ализарин восстанавливается до дезоксиализарина (I); соответствующий антранол, в молекуле которого карбонильная группа находится рядом с гидроксильной, также поддается восстановлению.  $\beta$ -Оксиантрахинон восстанавли-



вается цинком и аммиаком в 3,3'-диоксидантрон (II), 3-оксиантранол и 2,2'-диоксидантрил. Действуя цинковой пылью в 20%-ном растворе едкого натра на  $\beta$ -оксиантрахинон в автоклаве, получают 2-окси-9,10-дигидроантрацен. <sup>38</sup> Удаление гидроксильной группы восстановлением является другой характерной для антрахинонового ряда реакцией. Так, если сплавать антрахинон- $\beta$ -сульфонат натрия со щелочью в отсутствие окислителей, то образуется некоторое количество антрахинона. Пурпуроксантин, или ксантопурпурин (1,3-диоксиантрахинон), может быть легко получен из Пурпурина

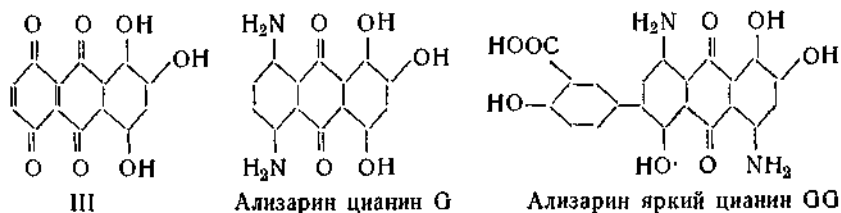
<sup>36</sup> Dimroth, Faust, Ber. 54, 3020 (1921).

<sup>37</sup> Perkin, Haddock, JCS 541 (1938) и более ранние статьи.

<sup>38</sup> Braun and Bayer, Ann. 472, 105 (1929).

восстановлением цинковой пылью и аммиаком.<sup>39</sup> При стоянии на воздухе в растворе едкого натра Пурпуроксантин переходит в Пурпурин.

Хинизарин легко окисляется двуокисью марганца и серной кислотой до 1,4,9,10-антрадихинона, из которого восстановлением двуокисью серы вновь получается Хинизарин. Примером использования технически ценной реакции, которой, подобно самому Хинизарину, могут быть подвергнуты полиоксидантрахиноны с 1,4-гидроксильными группами в молекуле,<sup>26</sup> может служить получение Ализарин цианина RR, Ализарин цианина G и Ализарина яркого цианина GG из Хинализарина. Ализарин цианин RR (IG) (1-амино-2,5,8-триоксидантрахинон) получается 10-часовым нагреванием Хинализарина (2,54 ч.) с водой (30 ч.), 50%-ным раствором каустической соды (20 ч.), 40%-ным раствором бисульфита натрия (0,2 ч.) и 100%-ным аммиаком (0,9 ч.) при 70° в автоклаве.<sup>5</sup> Для получения двух других красителей Хинализарин сначала окисляют двуокисью марганца и серной кислотой до дихинона (III). При конденсации соединения III с аммиаком образуется Ализарин цианин G (CI 1051). Конденсацией соединения III с салициловой кислотой и обработкой продукта реакции аммиаком получают Ализарин яркий цианин GG.<sup>40</sup> Эти красители красят шерсть по хромовой протраве в синевато-зеленые цвета; в настоящее время они заменены их аналогами с сульфогруппами в молекуле, обладающими лучшими колористическими свойствами.<sup>26</sup> Такие аминоксидантрахиноны и их производные пригодны, однако, как красители для ацетилцеллюлозы.



#### ПРИРОДНЫЕ АНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА<sup>41</sup>

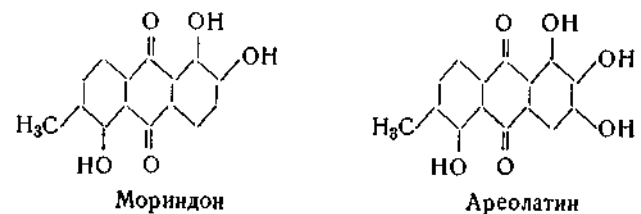
Производные антрахинона широко распространены в природе и выделены из корней растений, лишайев, плесени и насекомых; отмечено также нахождение полиоксидантрахинона в минеральном царстве.<sup>41</sup> Природным красящим веществам типа оксидантрахинона часто сопутствуют С-метилпроизводные и оксиметилантранолы, которые обычно не обладают свойствами красителей.

<sup>39</sup> MLB, герм. пат. 212697.

<sup>40</sup> Fierz-David, *Künstliche Organische Farbstoffe, Ergänzungsband*, Berlin, 1935.

<sup>41</sup> Сноска<sup>1</sup>, гл. XXIV (стр. 847); см. также Eder, Siegfried, *Pharm. Acta, Helv.* 14, 34 (1939).

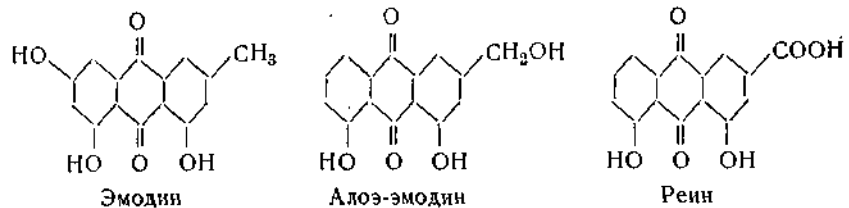
В крапле помимо Ализарина содержится ряд производных антрахинона: пурпурин, его 2-карбоновая кислота (псевдопурпурин), ксантопурпурин, его 2-карбоновая кислота (мунжистин) и рубиадин (1,3-диокси-2-метилантрахинон). В так. называемом «чай корне (Chau root)» (*Oldenlandia umbellata*) содержится Ализарин, его α-метилловый эфир, метиловый эфир антрагаллола и монометиловый эфир гистазарина (2-окси-3-метоксиантрахинон). Корни *Morinda citrifolia*, применявшиеся одно время в Индии для крашения в красный, пурпурный и шоколадный цвета по различным протравам, содержат глюкозид мориндона (1,2,5-триокси-6-метилантрахинона). Изомерный хризарон (3,5,6-триокси-2-метилантрахинон) находится в корнях *Rheum raphonticum*. Из австралийского кустарника *Coprosma areolata* выделены с очень высоким выходом (23%) два производных антрахинона: 1-метиловый эфир рубиадина и ареолатин. Строение ареолатина подтверждено синтезом его путем конденсации 2-окси-*n*-толуиловой кислоты с галловой кислотой в присутствии серной кислоты.<sup>42</sup> В коре *Coprosma lucida* содержится большое количество антрахиноновых соединений в свободном состоянии или в виде глюкозидов; из них восемь не глюкозидных соединений было выделено хроматографической адсорбцией на прокаленной окиси магния;<sup>42</sup> таковыми являются антрагаллол, его 2-метиловый и 1,2-диметиловый эфиры, 1,6-диокси-2-метилантрахинон, рубиадин, 3-окси-2-метилантрахинон, новый антрахиноновый краситель (Луцидин, вероятно, 1,3,5-триокси-2-метилантрахинон) и следы вещества неустановленного строения. Ряд этих производных антрахинона находится в *Coprosma acerosa*; таков, например, 1,6-диокси-2-метилантрахинон, идентичный, вероятно, веществу, входящему в состав *Morinda umbellata* и соранжидиолу из *Morinda citrifolia*.<sup>42</sup> Телочистин, выделенный из индийского лишайника, является 1,8-диокси-3-метокси-6-оксиметилантрахиноном.<sup>43</sup>



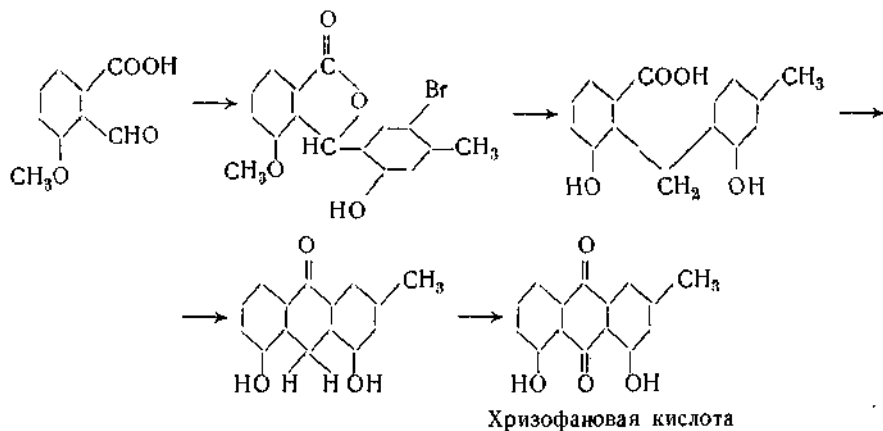
Производные антрахинона в свободном состоянии или в виде глюкозидов содержатся во многих слабительных лекарственных средствах, например в ремене, александрийском листе, каскара и алоэ. Примером могут служить хризофановая кислота, эмодин, алоэ-эмодин и реин.

<sup>42</sup> Briggs и др., *JCS* 568, 990 (1948); *ibid.* 1241, 1246 (1949).

<sup>43</sup> Seshadri, Subramanian, *Proc. Indian. Acad. Sci.* 30A, 67 (1949).



Из некоторых слабительных средств выделены также антрон и антранол. Хризофановая кислота синтезирована по приведенной ниже схеме, чем подтверждено ее строение (Нейлор и Гарднер).<sup>41</sup>



Ранний синтез Эдера и Видмера<sup>44</sup> основан на интересной реакции, которая применима также к синтезу других 1,8-диоксиантрахиноновых производных. Конденсацией 3-нитрофталевого ангидрида с большим избытком *m*-крезола в присутствии хлористого алюминия получается 2-(2'-окси-4'-метил)-бензоил-3-нитробензойная кислота с 90%-ным выходом; циклизацией и заменой нитрогруппы на гидроксильную получают хризофановую кислоту. Подобным же образом из 3,5-динитрофталевого ангидрида синтезирован эмодин.<sup>44</sup>

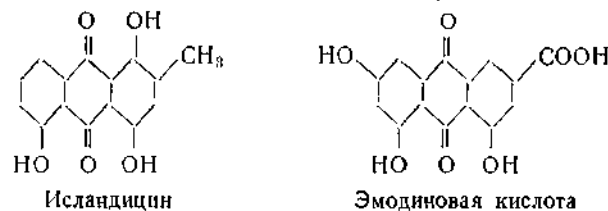
Райстрик<sup>41</sup> выделил из продуктов обмена плесневых грибов несколько оксиантрахинонов; например гельминтоспорин (4,5,8-триокси-2-метилантрахинон), циннодонтин (1,4,5,8-тетраокси-2-метилантрахинон), катенарин (1,4,5,7-тетраокси-2-метилантрахинон) и тритиспорин (1,3,5,8-тетраокси-6-, или 7-оксиметилантрахинон)<sup>45</sup>

<sup>44</sup> Eder, Widmer, *Helv. Chim. Acta* 5, 3 (1922); 6, 419, 966 (1923); Eder, Hauser, *ibid* 8, 126 (1925); Eder, *герм. пат.* 397316.

Для детального изучения конденсации 3- и 4-нитрофталевого ангидрида с фенолом и эфирами фенола см. Mitter, Dutt, *J. Indian Chem. Soc.* 13, 228 (1936).

<sup>45</sup> Raistrick, Robinson, Charles and ICI, *англ. пат.* 420362; Martiott, Robinson, *JCS* 1631 (1934).

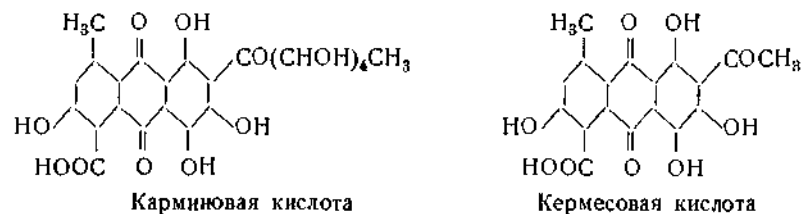
выделены из различных видов *Helminthosporium*; эмодиновая кислота и ω-оксиэмодин — из *Penicillium cyclospium* Westling, а исландицин



дицин (1,4,5-триокси-2-метилантрахинон) — из *Penicillium islandicum* Sopp.<sup>46</sup> Строение, приписываемое исландицину Говардом и Райстриком, подтверждено синтезом.<sup>47</sup> 2-(5'-Бензолазо-2'-окси-4'-метил)-бензоил-3-нитробензойная кислота, полученная сочетанием 2-(2'-окси-4'-метил)-бензоил-3-нитробензойной кислоты с диазотированным анилином, дает при восстановлении 3-амино-2-(5'-амино-2'-окси-4'-метил)-бензоилбензойную кислоту, которую тетразотируют и обрабатывают 96%-ной серной кислотой при 150°, что сопровождается гидролизом групп диазония и циклизацией, и получают желаемые производные антрахинона. Болетол, красное красящее вещество стеблей различных видов плесневых грибов *Boletus*, является пурпурин-5- или 8-карбоновой кислотой.<sup>41</sup>

Кошениль, кермес и лак-дай, полученные из высушенных тел некоторых насекомых или из их выделений, известны и применяются в качестве красителей с античных времен. В текстильной промышленности они не выдерживают конкуренции с красителями из каменноугольной смолы, но все еще находят ограниченное применение для других целей. Так, Кошениль применяется обычно в косметике и для подкраски продуктов питания. Карминовая кислота, кермесовая кислота и лаккановая кислота — основные красящие вещества кошенили, кермеса и лак-дая, близки друг другу по свойствам и строению. Изучением химии этих соединений в основном занимался Димрот.

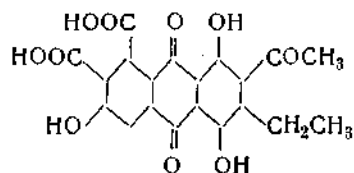
Имеется много доказательств, говорящих в пользу предложенной структуры карминовой и кермесовой кислот, однако они не вполне достоверны, особенно в отношении боковых цепей.



<sup>46</sup> Howard, Raistrick, *Biochem. J.* 44, 227 (1949).

<sup>47</sup> Joshi, Tilak, Venkataraman, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 32A, 348 (1950).

Строение лаккановой кислоты гораздо менее ясно.<sup>41</sup>



Лаккановая кислота

## Глава XXIX

### КИСЛОТНЫЕ АНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Гребе и Либерманн (1871) отметили, что после сульфирования Ализарин становится пригодным для кислотно-протравного крашения шерсти. 3-Сульфокислота Ализарина — Ализариновый красный S — красит шерсть в алый цвет в сочетании с алюминием и в цвет бордо — с хромом. Чрезвычайно существенно открытие Лаубманна, сделанное в 1893 г., что введение amino- и сульфогрупп придает кислотным и кислотно-протравным красителям антрахинонового ряда прочность и яркость. Ценные и широко применяемые красители для шелка и шерсти относятся к этому типу; так, Ализариновый кислотный синий GR (MLB) (4,8-диамино-1,3,5,7-тетраоксиантрахинон-2,6-дисульфокислота), красящий в синий цвет в присутствии хрома, явился первым красителем этого типа, который стал получаться в промышленности. Спустя год Шмидт получил Ализарин цианин зеленый (Vu) из Хинизарина, из которого позднее были приготовлены некоторые другие прочные и яркие кислотные красители. Преобладающими оттенками в ряду кислотных антрахиноновых красителей являются синие и зеленые, отличающиеся превосходной прочностью к свету. После азокрасителей сульфокислоты антрахинона являются наиболее ценной группой красителей для шерсти и шелка; о непрекращающемся интересе к этой области свидетельствует большое количество публикуемых патентов. Одним из преимуществ кислотных антрахиноновых красителей является то, что они не разрушают целлюлозное волокно и, следовательно, применимы для крашения тканей из смешанных волокон — целлюлозного с шерстью или шелком.

Антрахиноновые кислотные красители<sup>1,2,3</sup> могут быть разделены на пять групп: 1) сульфокислоты оксиантрахинонов; 2) сульфокислоты amino- и ариламиноантрахинонов; 3) красители с гидроксильными и amino- или ариламиногруппами в молекуле; 4) пиридантрон, пиримидантрон и другие гетероциклические производные и 5) красители для ацетилцеллюлозы.

<sup>1</sup> Richter, Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, т. I, стр. 229, London, 1937.

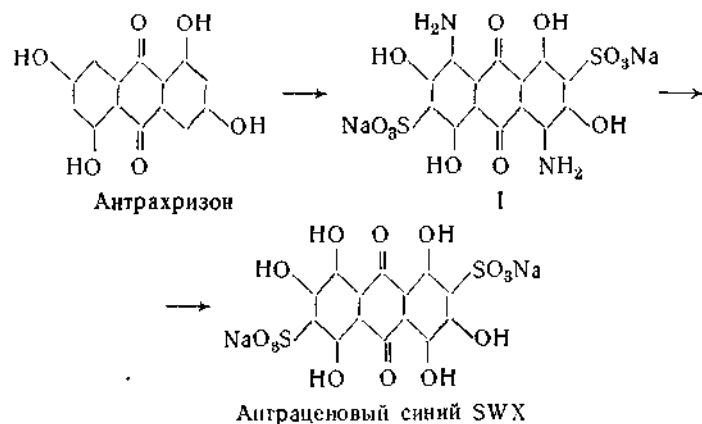
<sup>2</sup> Thomson, *ibid.* 404.

<sup>3</sup> BIOS 1484.

## СУЛЬФОКИСЛОТЫ ОКСИАНТРАХИНОНА

В отличие от фенолов и нафтолов, сульфирование которых значительно облегчается наличием гидроксильной группы в молекуле, оксиантрахиноны сульфируются в таких же условиях как сам антрахинон, причем гидроксильная группа ориентирует сульфогруппу в смежное  $\beta$ -положение. В присутствии солей ртути происходит  $\beta$ -сульфирование ядра, замещенного гидроксильной группой, но если одно из крайних колец не замещено, ртуть оказывает обычное действие, вызывая  $\alpha$ -сульфирование. Так, дисульфирование Ализарина дает 3,6- и 3,7-дисульфокислоты в отсутствие ртути и 3,5- и 3,8-дисульфокислоты в ее присутствии.

Ализариновый красный S (Гребе и Либерманн, 1871; CI 1034), 2S (CI 1040) и 3S (CI 1044) являются 3-моносульфокислотами Ализарина, Антрапурпурина и Флавопурпурина.<sup>4</sup> Они значительно легче выбираются шерстью, чем исходные протравные красители, красят в более яркие тона, обладают хорошей прочностью и окрашивают более равномерно. Ализариновый красный S является наиболее широко применяемым кислотным красителем, выбирающимся шерстью; после обработки квасцами получают красные тона, а после обработки бихроматом или фтористым хромом — цвета бордо, прочные к свету и валке.



Антраценовый синий SWX (Бон, 1891); (BASF; CI 1063) (Ализариновый кислотный синий ВВ), — дисульфокислота Антраценового синего WR — может быть получен обычным методом, а именно нагреванием 1,5- и 1,8-динитроантрахинона с серой, дымящей серной кислотой и борной кислотой;<sup>4</sup> дисульфокислота является предпоследней стадией в получении гексаоксиантрахинона. Другим методом получения Антраценового синего SWX является сульфирование, нитрование и восстановление Антрахинона до соединения I и

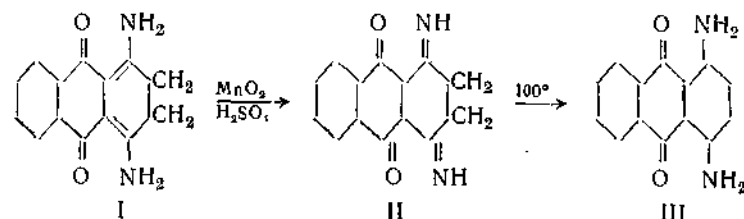
<sup>4</sup> См. гл. XXVIII.

последующая замена в его молекуле аминогрупп на гидроксильные кипячением в растворе едкого натра. Антраценовый синий SWX красит шерсть из кислой ванны в вишнево-красный цвет, переходящий после обработки фтористым хромом в прочный яркий чисто-голубой. Ализарин цианин ВВS представляет собой моносульфированный гексаоксиантрахинон.

## СУЛЬФОКИСЛОТЫ АМИНО- И АРИЛАМИНОАНТРАХИНОНОВ

Общая реакция (Шмидт, 1894—1897) для получения красителей этой и следующей групп заключается в нагревании ди- или полиоксиантрахинона с аммиаком или первичными ароматическими аминами. Если в их молекуле гидроксильные группы находятся как в  $\alpha$ -, так и в  $\beta$ -положении, то замещаются преимущественно  $\alpha$ -гидроксильные группы, обычно те, которые находятся в одном и том же бензольном ядре. Однако это не является ненарушимым правилом, и, например, при нагревании Пурпурина с анилином замещаются  $\beta$ - и одна из  $\alpha$ -гидроксильных групп. Применение лейкопроизводного оксиантрахинона для реакции конденсации способствует более гладкому течению процесса и улучшает выход. Из образующегося при этом лейкооснования требуемый аминантрахинон получается окислением. Независимо от того, применяется ли для конденсации оксиантрахинон или его лейкопроизводное, хорошим катализатором является борная кислота. Из оксиантрахинонов наибольший интерес для этой реакции представляет Хинизарин и его производные; в зависимости от условий конденсации одна или обе гидроксильные группы в молекуле Хинизарина могут замещаться amino-, алкиламино- или ариламиногруппами.

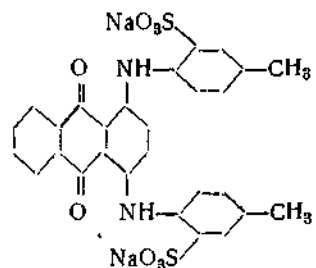
При нагревании лейкохинизарина с аммиаком образуется 1,4-диамино-2,3-дигидроантрахинон (I); окисление его двуокисью марганца и серной кислотой дает диимид (II), изомеризующийся при нагревании до  $\sim 100^\circ$  в 1,4-диаминоантрахинон (III). Лейко-1,4-диаминоантрахинон может быть окислен в соединении III нагреванием его раствора в нитробензоле в присутствии небольшого количества пиперидина до  $150^\circ$ .<sup>5</sup>



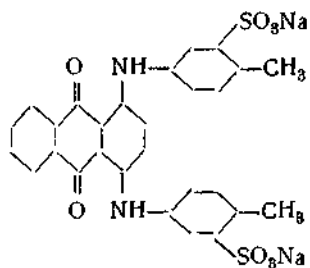
<sup>5</sup> BIOS 1493.

Сульфирование лейко-1,4-диаминоантрахинона в присутствии борной кислоты дает Ализариновый прямой фиолетовый ЕВВ; после очистки через кальциевую соль получается марка EFF, называемая также Антралановый фиолетовый 6В (IG).<sup>6</sup> Трисульфокислота диамина III, полученная моносульфированием 2,3-дихлор-1,4-диаминоантрахинона и дальнейшей обработкой сульфитом натрия, красит шерсть в очень прочный светло-голубой цвет.<sup>7</sup> Ализарин иризол RL является моносульфокислотой 2,3-дихлор-1,4-диаминоантрахинона.<sup>8</sup>

Конденсацией лейкохинизарина с двумя молями *n*-толуидина, окислением куба и сульфированием ди-*n*-толуидинантрахинона получают ценный краситель Ализарин цианин зеленый G (Шмидт, 1894; Сольвей зеленый G, ICI).<sup>8,9</sup> Этот краситель красит шерсть из кислой ванны, в цвета от желтовато- до синевато-зеленого, причем прочность к валке увеличивается последующим хромированием.



Ализарин цианин зеленый G



Ализариновый прямой зеленый G

Применяя для конденсации с хинизарином вместо *n*-толуидина *n*-аминодифенил и сульфируя образовавшийся продукт, получают Ализарин цианин зеленый GT; с 1,2,3,4-тетрагидро-2-нафтиламином получается Ализарин супра синий SE.<sup>3</sup> Красители от синего до зеленого цвета, обладающие превосходной прочностью, получают конденсацией 6-хлор- или 6,7-дихлорхинизарина с двумя молями разных аминов (например, аминомезитилена, 1,3-дифенил-2-аминопропана) и сульфированием полученных продуктов.<sup>10</sup> Нагреванием лейкохинизарина с 1,2-дифенилэтиламиномоносульфонатом натрия и другими аминосульфонатами получают прочные красители от синего до фиолетового цветов, которые трудно получить иным путем.<sup>11</sup>

<sup>6</sup> Report 19, Textile Series, Office of the Quartermaster General, U. S. Dept. of Commerce.

<sup>7</sup> IG, англ. пат. 419954.

<sup>8</sup> FIAT 1313, II.

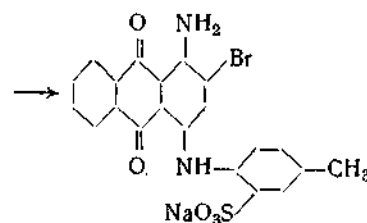
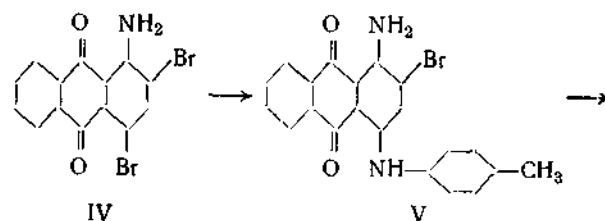
<sup>9</sup> Smith, Reid, Chemistry and Industry 675 (1948).

<sup>10</sup> Sandoz, швейц. пат. 215662; 247987; англ. пат. 585730; 597478; ам. пат. 2448094; 2494240.

<sup>11</sup> Tatum and ICI, ам. пат. 2475530.

Ализарин цианин зеленый не может быть получен прямой конденсацией лейкохинизарина и *n*-толуидин-3-сульфокислоты, но изомерная толундинсульфокислота, в молекуле которой сульфогруппа находится в *meta*-положении к аминогруппе, вступает в конденсацию, образуя изомер марки MLB, или Ализариновый прямой зеленый G (CI 1079).

Ализарин цианин зеленый получается также из 1,4-дихлор- или -дибромантрахинона замещением атомов галоида в его молекуле остатком *n*-толуидина и последующим сульфированием; этот метод, однако, более применим для получения красителей из 2,4-дибром-1-аминоантрахинона (IV), являющегося ценным промежуточным продуктом. Бромирование  $\alpha$ -аминоантрахинона в соединение IV проводится в ледяной уксусной кислоте при 50° или в нитробензоле<sup>12</sup> при 150—160°; другим методом является внесение брома (1,59 ч.) и затем хлора (0,65 ч.) в суспензию  $\alpha$ -аминоантрахинона, приготовленную прибавлением к его водному раствору 10%-ного олеума при 25°; бромирование заканчивается после трехчасового нагревания при 70—80°; выход 97%.<sup>3</sup> Соединение V получается с почти количественным выходом нагреванием соединения IV с шестикратным количеством *n*-толуидина и эквимолярным количеством ацетата натрия в течение 5 часов при 190°, охлаждением и разбавлением метанолом. Сульфирование соединения V 5%-ным олеумом при 15—20° дает ценный краситель Ализариновый небесно-голубой B (Bu) (Унгер, 1889; CI 1088) (Ализариновый чисто-голубой B) (Сольвей небесно-голубой BS; ICI).



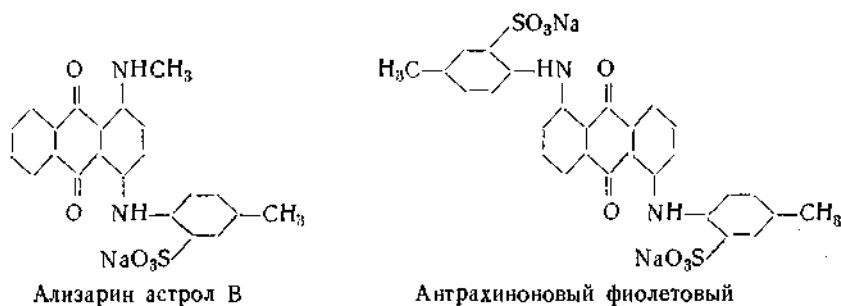
Ализариновый небесно-голубой B

<sup>12</sup> Ullmann, Eiser, Ber. 49, 2165 (1916).



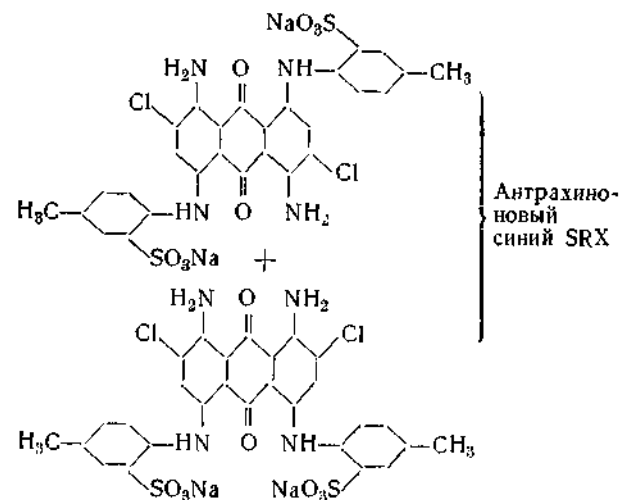
Последовательной заменой двух атомов брома в молекуле соединения IV соответствующими группами могут быть получены ценные кислотные красители; например, синий светопроочный краситель для шерсти и нейлона получается сначала конденсацией с анилином, а затем заменой атома брома в положении 2 группой SH и взаимодействием полученного продукта с  $\alpha$ -монохлоргидрином глицерина.<sup>13</sup>

Конденсация 4-хлор-1-амино-2-метилантрахинона с *n*-толуидином и последующее сульфирование дает Цианантрол R (BASF; CI 1076) (Ализарин цианантрол RXOF, IG)<sup>3</sup> (Сольвей синий R, ICI), который красит в красновато-синие цвета с хорошей прочностью к свету (5—6). Применяя в этой реакции *m*-аминобензолсульфон-*N*-метиланилид вместо *n*-толуидина, получают Ализариновый прямой фиолетовый BL.<sup>14</sup> Ализарин астрол В синтезируется из 1-бром-4-метил-аминоантрахинона, полученного бромированием 1-метиламиноантрахинона в 96%-ной серной кислоте при 10°; прочность к свету равна только 4. Антрахиноновый фиолетовый (Балли, 1898) (BASF; CI 1080) был приготовлен сульфированием 1,5-бис-*n*-толуидино-антрахинона, получающегося действием *n*-толуидина на 1,5-дихлорили 1,5-динитроантрахинон

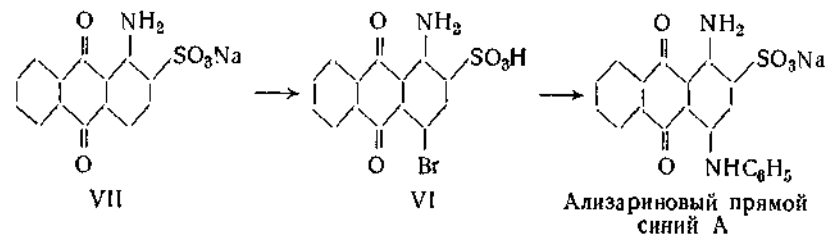


Краситель той же марки фирмы IG получается сульфированием смеси 1,5- и 1,8-бис-*n*-толуидиноантрахинона в пропорции 7:11, а диамины синтезируются отдельно из дихлорсоединений.<sup>3</sup>

Антрахиноновый синий SRX (IG), с прочностью к свету 7, получается тетрахлорированием смеси 1,5- и 1,8-диаминоантрахинонов при действии хлористого сульфурита в *o*-дихлорбензоле, заменой  $\alpha$ -атомов хлора остатками *n*-толуидина и сульфированием.<sup>3</sup> Бромированным аналогом является Ализариновый чисто-голубой NA.<sup>8</sup>



1-Амино-4-ариламиноантрахинон-2-сульфокислоты являются очень ценными и широко применяемыми красителями для шерсти. Они дают яркую равномерную окраску с очень хорошей прочностью к свету, с лучшей прочностью к мытью, чем прежние кислотные антрахиноновые красители, но менее устойчивую к валке. Эти красители легко получают из 4-бром-1-аминоантрахинон-2-сульфокислоты (VI), вырабатываемой в большом масштабе для этой цели и для производства кубовых антрахиноновых красителей типа акридона. Шестичасовым нагреванием при 120°  $\alpha$ -аминоантрахинона (1 ч.) с 20%-ным олеумом (11 ч.), разбавлением, высаливанием 1-аминоантрахинон-2-сульфокислоты (VII) и последующим бромированием путем непосредственного прибавления брома (0,8 ч.) и 16%-ной соляной кислоты (7 ч.) при 0° получается 4-бром-1-аминоантрахинон-2-сульфокислота (VI) с 70%-ным выходом.<sup>15</sup> 1-Аминоантрахинон-2-сульфокислота может также получаться нагреванием  $\alpha$ -аминоантрахинона с хлорсульфоновой кислотой при 130° в вакууме.<sup>8</sup> Бромированное (VI) легко реагирует с ариламинами в кипящем водно-щелочном растворе в присутствии медных солей.



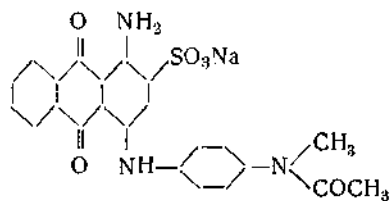
<sup>13</sup> Grossmann and Ciba, ам. пат. 2434765.

<sup>14</sup> Микрофильм FD 2537/46.

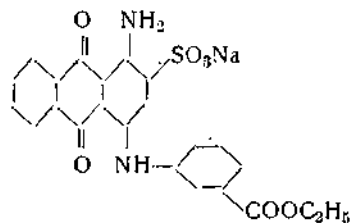
<sup>15</sup> Seymour и др., ам. пат. 2413790; 2440760; British Celanese, англ. пат. 598797

Его анилиновое производное — Ализариновый прямой синий А (MLB) (Герцберг, 1913) (Ализарин сафирол А, IG)<sup>3</sup> (Сольвей ультра синий В, ICI)<sup>2</sup> — является первым ариламиноантрахиноновым красителем с сульфогруппой в антрахиноновой части молекулы. Красители этого типа получают также из 2,4-дибром-1-аминоантрахинона (IV), через соединение V, которое нагревают под давлением с водным раствором сульфита натрия.

Применяя для конденсации с бромпроизводным VI вместо анилина циклогексилламин, получают Ализариновый яркий чисто-голубой R (IG).<sup>3</sup> Такое же строение приписывается красителю Ализарин сафирол АЗР (IG) (Вейнанд, 1925),<sup>16</sup> но Ализарин сафирол АЗР, или Антралан синий, получается конденсацией бромпроизводного VII с *m*-аминобензонитрилом<sup>14</sup> или с *n*-метиламинобензонитрилом.<sup>8</sup> Красители фирмы IG Ализариновый прямой синий AGG (Антралан синий G), Ализариновый прямой синий AR (Антралан синий B) и Ализариновый чисто-голубой FFB получают аналогично из *n*-амино-*N*-ацетанилида, *n*-амино-*N*-метилацетанилида и *m*-аминобензойной кислоты, соответственно; в последнем случае карбоксильная группа затем этерифицируется.<sup>17</sup>



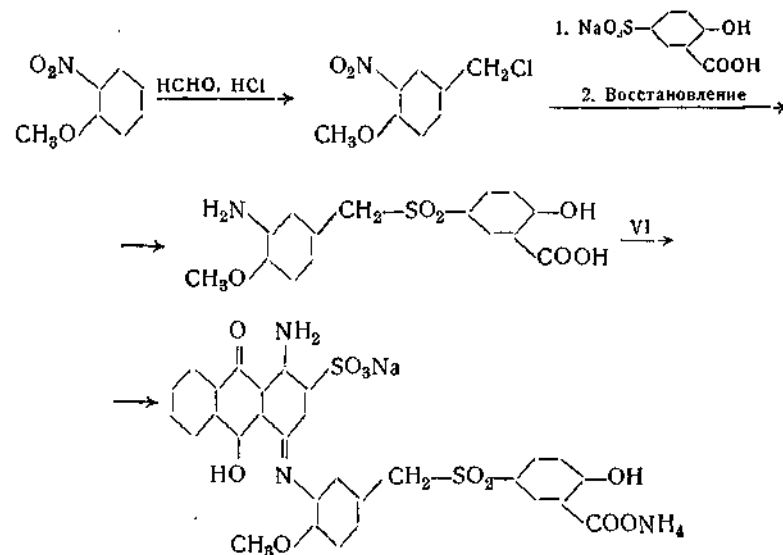
Ализариновый прямой синий AR



Ализариновый чисто-голубой FFB

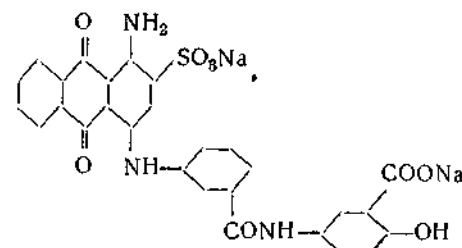
Эти красители обладают очень большой эгализующей способностью и прочностью к свету (7), но их прочность к валке только I—2. Красителем более сложного строения, в молекулу которого входит остаток салициловой кислоты и который благодаря этому обладает протравными свойствами, является Ализариновый синий хромирующийся FFG, получаемый по следующей схеме (см. стр. 963).<sup>18</sup>

Из 4-нитро-*m*-ксилола получается аналог этого красителя — Ализариновый хромирующийся синий FFR.<sup>8</sup> Аналогичным красителем, предназначенным фирмой IG в качестве хромпротравного красителя для печати по хлопчатобумажным, вязким тканям и тканям из смеси этих волокон, является Хромирующийся ярко-



Ализариновый хромирующийся синий FFG

синий BL, получаемый конденсацией соединения VII с 5-(*m*-амино)бензоиламинсалициловой кислотой.<sup>18, 19</sup>



Хромирующийся ярко-синий BL

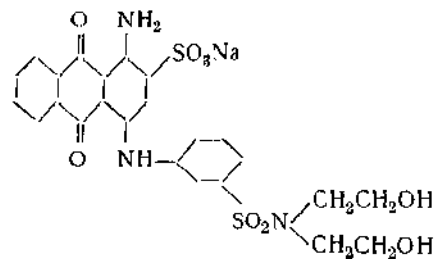
Для получения Антраланового синего FR (IG) 4-бром-1-аминоантрахинон-2-сульфокислоту (VI) конденсируют с амином, полученным из *m*-нитробензолсульфонилхлорида и диэтанолamina.<sup>6</sup> Супраноловый ярко-синий G (IG), прочный и равномерно красящий представитель этой группы красителей, получается из сульфокислоты VI и 3-амино-4-метилдифенилметан-2'-карбоновой кислоты, с последующей этерификацией карбоксильной группы.

<sup>16</sup> Rowe, The Development of the Chemistry of Commercial Synthetic Dyes (1856—1938), Institute of Chemistry, London, 1938.

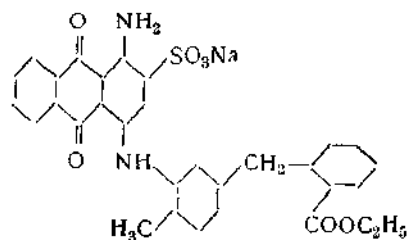
<sup>17</sup> BIOS 987.

<sup>18</sup> BIOS Misc. 20.

<sup>19</sup> IG, герм. пат. 632376.

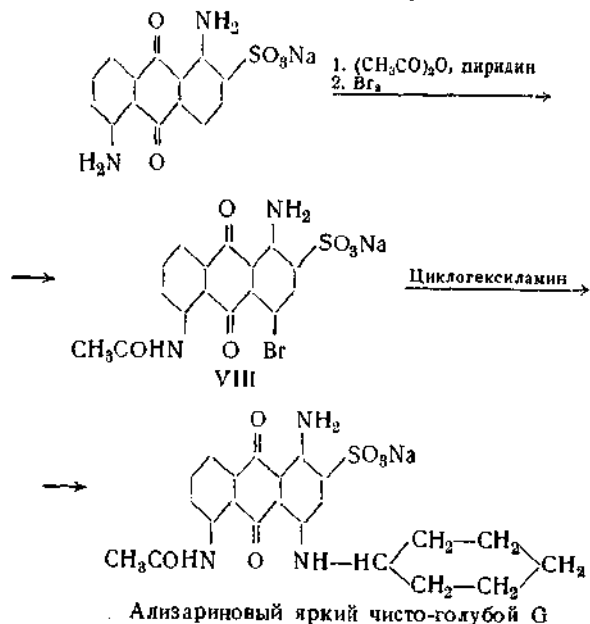


Антралановый синий FR



Супраноловый ярко-синий G

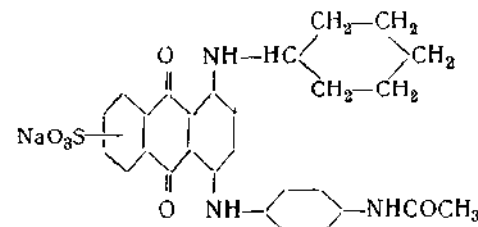
3-Амино-4-метилдифенилметанкарбоновая-2' кислота получается нитрованием и восстановлением *n*-метилбензоилбензойной кислоты, в свою очередь получаемой конденсацией толуола и фталевого ангидрида.<sup>6,17</sup> Ализариновый яркий чисто-голубой G (IG) синтезируется из 1,5-диаминоантрахинон-2-сульфокислоты по схеме:



Для получения последней 1,5-диаминоантрахинон (2 кг) вносят в 20%-ный олеум (3,4 кг) при 90°, нагревают при 145° в течение 3 часов, охлаждают до 125°, прибавляют моногидрат (300 мл), охлаждают до 100° и после добавления 78%-ной серной кислоты (3,5 кг) в течение 2,5 часа, выливают смесь в воду (50 л) с солью (3 кг), фильтруют, промывают раствором соли, растворяют в аммиачной воде при 95°, фильтруют и подкисляют фильтрат; выход 54%.<sup>3,20</sup>

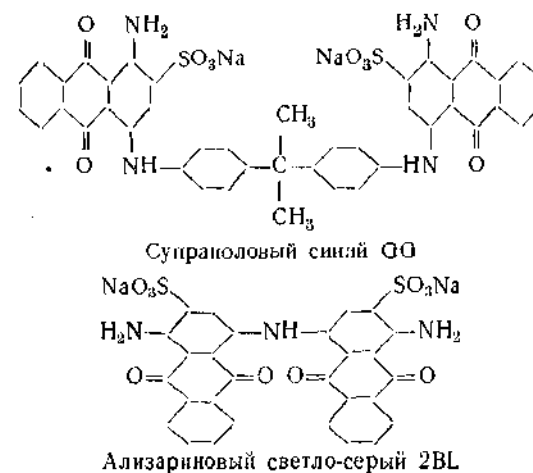
Проводя конденсацию соединения VIII не с циклогексиламинем, а с *n*-амиоацетанилидом, получают Ализариновый прямой синий 6G (IG).

Исходным продуктом для красителя Ализариновый ярко-зеленый В экстра (IG) служит серебряная соль. Серебряную соль нитруют, полученную смесь 1-нитроантрахинон-6- и -7-сульфокислот конденсируют с циклогексиламинем, бромированным (в водном пиридине) в положении 4, и затем конденсируют с *n*-амиоацетанилидом.<sup>3</sup>



Ализариновый ярко-зеленый В экстра

Двумя интересными симметрично построенными красителями этого ряда являются Супраноловый синий GG\* и Ализариновый светло-серый (или прочно-серый) 2BL (By), 2BLW (IG) (Редер и Миг, 1920); последний получается сульфированием 4,4'-диамино-1,1'-диантримида.<sup>3</sup> Сульфированный 1,1'-диантримид называется Ализариновым светло-коричневым GL.<sup>3</sup>



Супраноловый синий GG

Ализариновый светло-серый 2BL

<sup>20</sup> Согласно FIAT 1313 II строение Ализаринового яркого чисто-голубого G аналогично строению Ализаринового прямого синего 6G с тем отличием, что в его молекуле *n*-амиоацетанилидная группа заменена *n*-толуидиновым остатком.

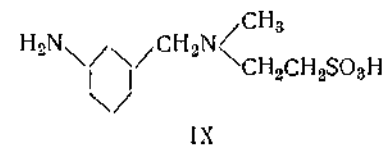
\* [В подлиннике ошибочно центральным атомом в формуле этого красителя указан N вместо C; аналогичная опечатка допущена в FIAT 1313 (II, стр. 230. — Прим. редактора).]

Растворимость Ализаринового небесно-голубого В и других кислотных антрахиноновых красителей (например, Цианина зеленого и Рубинола) можно увеличить, применяя вместо солей натрия соли триэтанолamina или метилглюкамина.<sup>21</sup>

О значении 4-бром-1-аминоантрахинон-2-сульфо-кислоты (VI) как промежуточного продукта, а также кислотных красителей, полученных из нее замещением брома ариламиногруппой, свидетельствует большое количество патентов, в которых описаны основные методы получения таких красителей, их типы, способы повышения яркости, прочности и неизменяемости оттенков.<sup>22</sup> Галоидирование вызывает гипсохромный эффект; так, например, синяя 1-амино-4-анилиноантрахинон-2-сульфо-кислота превращается при галоидировании в значительно более красноватый краситель.<sup>23</sup> Галоидирование красителей, в молекуле которых анилин-группа замещена алкильной или алкоксильной группами в положениях 2, 4 и 6, дает яркие красновато-синие красители.<sup>24</sup> Красители с трифторметильной группой в арильном остатке равномерно красят шерсть, шелк и нейлон в прочные цвета.<sup>25</sup> Из аминов, которые были сконденсированы с сульфокислотой VI, можно назвать: 3,5-дихлорантрахиноновую кислоту,<sup>26</sup> 3,4,5-тригалоидоанилины,<sup>27</sup> амиды аминокислот, бензолкарбоновых кислот, амидбензонитрилы, аминокетофеноны<sup>28</sup> и ариламиносоединения, в молекуле которых сульфамидная группа замещается двумя оксикальковыми или одной алкильной и одной оксикальковой группами.<sup>29</sup> Продуктами всех этих конденсаций являются синие кислотные красители для шерсти.

Можно получить синие и красновато-синие красители типа 1-амино-4-*n*-ациламиноанилиноантрахинон-2-сульфо-кислоты, более прочные к кипячению с содой и к стирке, чем Ализариновый прямой синий AGG, если ввести в их ацильную группу алкильный или циклоалкильный радикал, содержащий не менее чем пять атомов углерода, т. е. если подвергать сульфокислоту VI конденсации с гексагидробензоил-, изогептоил- и ундекоилпроизводными *n*-фениленди-амина.<sup>30</sup> Конденсацией сульфокислоты VI с аминифенилалкил- или арилсульфонатами<sup>31</sup> получают такие же или еще более красновато-синие красители, окрашивающие из нейтральной ванны. Сульфо-

кислоту VI можно конденсировать с аминифенолами или их производными и затем обрабатывать алкил- или арилсульфонилхлоридом.<sup>32</sup> Диаминоди- или трифенилметаны можно конденсировать с сульфокислотой VI, причем в водном растворе реагирует один моль сульфокислоты VI, а в водно-спиртовом — два моля; в последнем случае получают более прочные красители.<sup>33</sup> Конденсируя сульфокислоту VI с диалкиламидом *n*-толуидин-2-сульфо-кислоты, получают чистые синие красители, прочные к свету, стирке и валке.<sup>34</sup> Применяя *m*- или *n*-аминоарилалкилсульфоны, получают синие равномерно красящие красители.<sup>35</sup> Синие и зеленые красители для шерсти и нейлона, прочные к свету и стирке, получают конденсацией сульфокислоты VI с производными дифенила, например с 4-аминодифенил-4'-сульфоциклогексиламидом.<sup>36</sup> Алкилсульфо-группа (например, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>) в положении 5 антрахинонового ядра красителей типа Ализариновый прямой синий А придает им более зеленый и яркий цвет.<sup>37</sup> Описаны красители с нитрильной группой в положении 5 или 8 антрахинонового ядра.<sup>38</sup> Наличие спиртовой гидроксильной группы в бензольном кольце (например, как в аналоге Ализаринового прямого синего А, полученного из *o*-аминобензилового спирта) или оксикальковой группы в 5- или 6-положении<sup>39</sup> значительно улучшают эгализирующую способность красителя.<sup>40</sup> Отмечено, что красители, полученные конденсацией сульфокислоты VI с ариламинами, замещенными диалкилами-алкильными группами, обладают высокой эгализирующей способностью и прочны к свету.<sup>41</sup> Интересный краситель такого типа получают, например, из соединения IX<sup>41</sup>



Синие и зеленые красители для шерсти и нейлона (например, X) получают нагреванием сульфокислоты VI с различными гетероциклическими аминами, например такими, как 2-амино-3-метоксидибензофуран или аминокарбазол.<sup>42</sup>

<sup>21</sup> Lee, Young and du Pont, ам. пат. 2314356.

<sup>22</sup> См. также Беззубец, Розина, ЖПХ 21, 1152 (1948).

<sup>23</sup> IG, англ. пат. 480270.

<sup>24</sup> Oetzwiller and Sandoz, ам. пат. 2427527; см. также швейц. пат. 242846; 246190-2.

<sup>25</sup> Wuertz, Lee, Buxbaum and du Pont, ам. пат. 2333402.

<sup>26</sup> IG, англ. пат. 469390.

<sup>27</sup> IG, англ. пат. 462693.

<sup>28</sup> IG, англ. пат. Appl. 7917/36.

<sup>29</sup> IG, англ. пат. 454959; см. также General Aniline and Film, ам. пат. 2453100; 2453104; англ. пат. 639660; 639662.

<sup>30</sup> IG, англ. пат. 521800.

<sup>31</sup> IG, англ. пат. 517396.

<sup>32</sup> IG, англ. пат. 505546.

<sup>33</sup> IG, англ. пат. 342667; 481897.

<sup>34</sup> Sandoz, англ. пат. 421632.

<sup>35</sup> IG, англ. пат. 401132.

<sup>36</sup> Kern and Allied Chemical and Dyestuff, ам. пат. 2430771; см. также Vogt, ам. пат. 2499431.

<sup>37</sup> Klein and du Pont, ам. пат. 2176630.

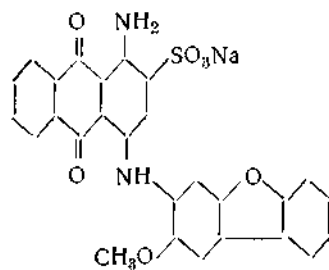
<sup>38</sup> Buxbaum and du Pont, ам. пат. 2180336-7.

<sup>39</sup> Klein and du Pont, ам. пат. 2179217.

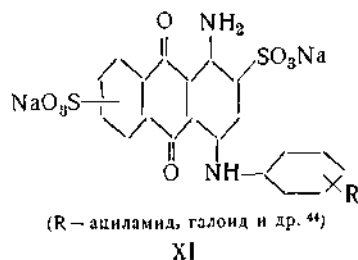
<sup>40</sup> Wuertz, Klein and du Pont, ам. пат. 2329809.

<sup>41</sup> Zerweck, Heinrich and General Aniline and Film, ам. пат. 2333137.

<sup>42</sup> Kern and Allied Chemical and Dyestuff, ам. пат. 2407704; англ. пат. 610808.



X



XI

Красители, в молекуле которых сульфогруппа находится в положении 6 или 7 антрахинонового ядра, а не в положении 2 или в арильном остатке, получают конденсацией 4-галлоидо-1-оксиарил-аминоантрахинон-6-(или 7)-сульфокислот с ароматическими аминами; они обладают очень хорошей эгаллизующей способностью и зеленее изомерных им продуктов с сульфогруппой в арильном остатке.<sup>43</sup> Синие и зеленовато-синие кислотные красители типа XI для шерсти и найлона, получающиеся из 1-амино-2,4-дибромантрахинон-6-(или 7)-сульфокислоты или из 1-амино-4-бромантрахинон-2,6-(или 7)-дисульфокислоты, не изменяют оттенка при искусственном свете, т. е. не обладают недостатком, присущим некоторым красителям, описанным в ранних патентах фирмы Sandoz. Имеются указания, что красители, получаемые конденсацией 6- или 7-сульфокислот — производных соединения VI с аминогидроароматическими основаниями,<sup>45</sup> обладают значительной яркостью и хорошей прочностью к свету. Прочность к свету и мокрым обработкам свойственна также аналогичным красителям из 5- и 8-сульфокислот — производных соединения VI.<sup>46</sup> 4-Галлоидо-1-аминоантрахинон-2-сульфокислоты с сульфамидной группой в положении 6 или 7 антрахинонового ядра реагируют с аминами, образуя синие или сине-зеленые красители для шерсти с очень большой прочностью к свету и хорошей эгаллизующей способностью.<sup>47</sup>

Красители типа XII красят шерсть в синий, фиолетовый и коричневый цвета и очень прочны к свету. Эти красители получают

<sup>43</sup> IG, франц. пат. 794603.

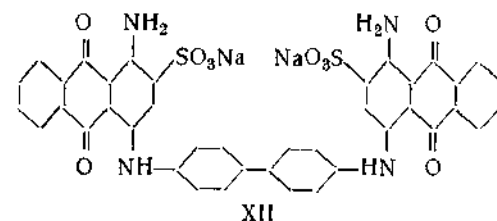
<sup>44</sup> Sandoz, англ. пат. 580351-2; ам. пат. 2412790; см. также швейц. пат. 238265-74.

<sup>45</sup> Sandoz, англ. пат. 602419; см. также швейц. пат. 246258; 251283-91; 261859-63; ам. пат. 2453285.

<sup>46</sup> Sandoz, англ. пат. 630525; см. также англ. пат. 630592; швейц. пат. 257724; 259730-8.

<sup>47</sup> IG, англ. пат. 444904.

окислением Ализаринового прямого синего А двуокисью марганца и серной кислотой.<sup>48</sup>



XII

Нитрование исходных продуктов дает серые красители.<sup>49</sup> Конденсацией Ализаринового прямого синего А с формальдегидом получают дифенилметановое производное, прочное к свету и поту.<sup>50</sup> Продукт конденсации сульфокислоты VI с 4,4'-диаминотильбен-2,2' (или 3,3')-дисульфокислотой красит шерсть и найлон из нейтральной ванны, но не окрашивает хлопчатобумажных волокон.<sup>51</sup> Серые красители для шерсти получают сульфированием дианилинодиантримидов, замещенных в фенильном кольце метильной группой, и с нитро- или аминогруппой в антрахиноновом ядре.<sup>52</sup> Сульфированные диариламинотриантримиды и триаминодиантримиды являются серыми красителями хороших прочностей.<sup>53</sup> Продукты конденсации 1-амино-4-ариламиноантрахинонов (2 моля) с 3,9-дигаллоидобензантроном красят шерсть в серый цвет.<sup>54</sup>

Несульфированные 1,4-диалкиламиноантрахиноны (например, ди-*n*-амилпроизводные) применяются для подкрашивания бензина, а при их сульфировании получают синие кислотные красители.<sup>55</sup> Сульфированные 4-ариламино-1-диметиламиноантрахиноны зеленее по цвету, чем соответствующие моноалкиламиносоединения.<sup>56</sup> Недостатком сульфированных 1,4-бис-полиметилфениламиноантрахинонов<sup>57</sup> является то, что при искусственном свете они приобретают красноватый оттенок, но этот дефект устраняется введением атома галлоида в 6- или 7-положение<sup>58</sup> антрахинонового ядра. 1,4-Бис-(2',4',6'-триэтил)-анилиноантрахинон-2-сульфокислота красит шерсть из нейтральной ванны в синий цвет.<sup>59</sup> Выдающаяся прочность

<sup>48</sup> Sandoz, франц. пат. 785494.

<sup>49</sup> Sandoz, англ. пат. 419990.

<sup>50</sup> Sandoz, франц. пат. 777164.

<sup>51</sup> Vogt and General Aniline and Film, ам. пат. 2476642.

<sup>52</sup> Buxbaum and du Pont, ам. пат. 2332779.

<sup>53</sup> Buxbaum and du Pont, ам. пат. 2335643; Smyth and American Cyanamid, ам. пат. 2454679.

<sup>54</sup> Buxbaum and du Pont, ам. пат. 2293709.

<sup>55</sup> Flaks and American Cyanamid, ам. пат. 2205191.

<sup>56</sup> Wahlen and du Pont, ам. пат. 2302823.

<sup>57</sup> Sandoz, англ. пат. 494802.

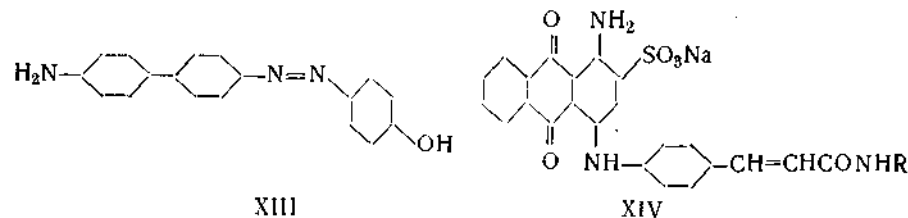
<sup>58</sup> Sandoz, англ. пат. 560164; см. также швейц. пат. 222151-6.

<sup>59</sup> Klein, Perkins and du Pont, англ. пат. 579519.

к свету и стирке свойственна яркому зеленовато-синему красителю, полученному сульфированием 1,4-ди-*транс*-2'-бензилциклогексиламиноантрахинона.<sup>60</sup> 1,4-Диаминоантрахиноны превращаются в коричневые красители при ацилировании одной аминогруппы и замещении другой на *n*-бензолазоанилиногруппу.<sup>61</sup> Сульфированные 1,5-бис-(*N*-метилбензамидо)-4,8-бис-(*n*-фенилазоанилино)-антрахиноновые красители красят шерсть из аммиачно-ацетатной ванны в исключительно прочные к свету и мокрым обработкам цвета.<sup>62</sup>

1-Амино-4-ариламиноантрахиноны, в которых арильной группой является остаток сульфосалициловой кислоты, дают хромовые лаки от зеленого до серого цвета, очень прочные к свету и стирке.<sup>63</sup> Когда в антрахиноновом остатке имеется сульфогруппа, получают хромирующиеся красители синего, зеленого и серого цвета; некоторые из этих красителей легко превращаются в хромовые комплексы типа Неолана.<sup>64</sup>

Интересным усовершенствованием красителей этого класса является придание им сродства к хлопчатобумажному и целлюлозному волокну. Этому очень благоприятствует введение азогруппы в молекулу красителя. Оливковые и зеленые красители для шерсти, полученные конденсацией сульфокислоты VI с аминазосоединениями, обладают некоторым сродством к хлопку.<sup>65</sup> Зеленый краситель, полученный конденсацией сульфокислоты VI с моноазокрасителем XIII, обладает достаточным сродством к хлопку. Красители, полученные из 4-аминодифенила и его производных, красят хлопок и вискозу в прочные к свету зеленовато-синие цвета.<sup>66</sup> Применяя моноциннамоил-*n*-фенилендиамин, получают красители для вискозы синевато-зеленого цвета.<sup>67</sup> Конденсацией сульфокислоты VI с одним молекул бензидина или диаминобензофенона и последующим ацилированием, например коричной кислотой, получают зеленовато-синие красители с «великолепными прочностями» и обладающие сродством к хлопку.<sup>68</sup> Прямыми красителями для хлопка являются красители типа XIV, красящие в синий цвет из нейтральной или щелочной ванны; они получают конденсацией сульфокислоты VI с амидом 4-аминокоричной кислоты и с его алкильными или арильными производными.<sup>69</sup>

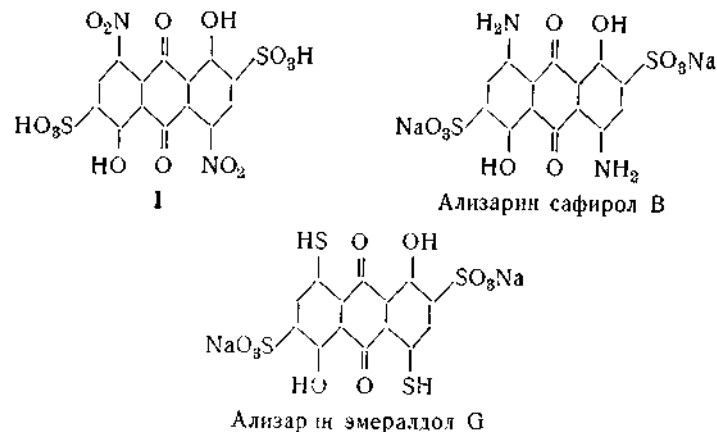


XIII

XIV

## АМИНООКСИАНТРАХИНОНЫ

Красители этого класса получают сульфированием, нитрованием и восстановлением оксиантрахинонов или частичным замещением гидроксильных групп в молекуле полиоксиантрахинона аминными или ариламиногруппами с последующим сульфированием. Ценные красители Ализарин сафирол В и SE (By) (Шмидт, 1897) получают первым методом. 4,8-Динитро-1,5-диоксиантрахинон-2,6-дисульфокислота (I) получается дисульфированием и последующим динитрованием Антрауруфина. Восстановление щелочным раствором сернистого натрия дает Ализарин сафирол В (CI 1054) (Сольвей синий В, ICI), ценный краситель для шерсти, красящий в ровные красновато-синие тона, переходящие при последующем хромировании в зеленые, но несколько менее яркие. Таким образом, обработка хромом в данном случае непригодна, хотя и увеличивает в значительной мере прочность к влажным обработкам.



I

Ализарин сафирол В

Ализарин эмералдол G

<sup>60</sup> Buckley, Piggot and ICI, англ. пат. 564859; см. также Tatum and ICI, англ. пат. 609585.

<sup>61</sup> ICI, англ. пат. 566988; 604833.

<sup>62</sup> Tatum and ICI, англ. пат. 621713.

<sup>63</sup> IG, англ. пат. 452424.

<sup>64</sup> IG, англ. пат. 455711.

<sup>65</sup> IG, франц. пат. 811890.

<sup>66</sup> IG, англ. пат. 381954.

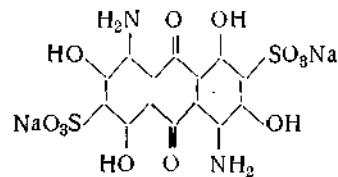
<sup>67</sup> IG, франц. пат. 750329.

<sup>68</sup> Ciba, франц. пат. 804457.

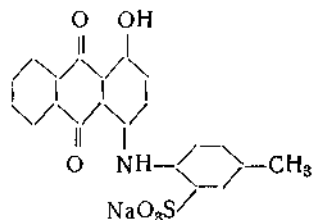
<sup>69</sup> IG, англ. пат. 420688.

Нехромированные синие выкраски обладают высокой прочностью к свету (6—7), и Ализарин сафирол В широко применяется, несмотря на малую прочность к стирке, валке и поту. Краситель марки SE (By; CI 1053) является моносульфокислотой, которая может получаться дальнейшим действием сернистого натрия на Ализарин сафирол В или нитрованием и восстановлением Антра-

руфин-2-моносульфокислоты. Из-за малой растворимости этого красителя он наносится с большим трудом, чем Ализарин сафирол В, но обладает лучшими прочностями, особенно к морской воде. Бис-N-метилпроизводным сафирила SE является Ализарин сафирол SES.<sup>8</sup> Ализарин сафирол WS является 4,5-диамино-1,8-диоксиантрахинон-2,7-дисульфокислотой.<sup>8</sup> При обработке дисульфокислоты I сернистым натрием последовательно в щелочной и слабокислой среде нитрогруппы замещаются меркаптогруппами и образуется сине-зеленый краситель Ализарин эмералдол G (Шмидт, 1905) (Бу; CI 1056). Кислотный ализариновый зеленый В (MLB; CI 1049) является диоксипроизводным Ализарин эмералдола G. Кислотный ализариновый синий GR (MLB; CI 1048) получается нагреванием Антраценового синего SWX с 5%-ным аммиаком (при этом аминируются две  $\alpha$ -гидроксильные группы) или сульфированием, нитрованием и восстановлением Антрахризона.



Кислотный ализариновый синий GR



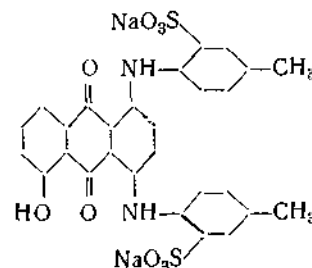
Ализарин призол R

Ализарин призол R (Шмидт, 1894) (Бу; CI 1073) (Антралановый фиолетовый 3B, IG) (Сольвей пурпурный R, ICI) получается тем же методом, что и Ализарин цианин зеленый, но в условиях, при которых один моль *n*-толуидина конденсируется с лейкохинизарином. Полученный 1-*n*-толуидин-4-оксиантрахинон затем сульфировается.

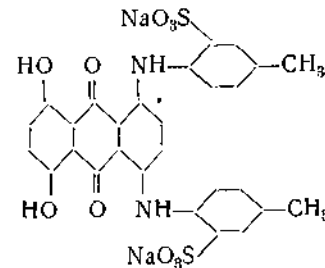
Подходящими условиями является нагревание Хинизарина (80 кг), *n*-толуидина (240 л), соляной кислоты (35 л), борной кислоты (6,75 кг), цинковой пыли (3,75 кг), 90%-ного этилового спирта (500 л) и воды (33 л) при 80° до завершения реакции; сульфирование основания проводится с помощью 5%-ного олеума при 20—25°. <sup>3, 70</sup> Ализарин призол R красит шерсть и шелк из нейтральной или кислой ванны в яркий синева-фиолетовый цвет, переходящий при последующем хромировании в чрезвычайно прочный зеленовато-синий. Этот краситель применяется также для приготовления барневых и алюминиевых пигментных лаков, обладающих хорошей прочностью к свету. Действием 80%-ного олеума и борной

<sup>70</sup> 1-Окси-4-ариламиноантрахиноны получают в очень чистом виде и с высоким выходом нагреванием смеси Хинизарина, лейкохинизарина, требуемого ариламна и борной кислоты в водном спирте; Klein, ам. пат. 2419405.

кислоты при 30° на Хризалин получают 1,4,5-триоксиантрахинон. Нагреванием последнего при 95° с *n*-толуидином, соляной кислотой, борной кислотой и цинковой пылью получают продукт, сульфирование которого приводит к образованию Ализарин цианина зеленого 3G. (Яркий ализарин виридин F).<sup>3</sup> Ализарин цианин (или Прямой) зеленый 5G (IG) образуется при нагревании лейко-1,4,5,8-тетраоксиантрахинона с двумя молями *n*-толуидина в присутствии мышьяковой и борной кислот и последующим сульфированием полученного продукта.<sup>3</sup> Этот краситель отличается исключительной прочностью к свету (7—8) и умеренной к валке (3).



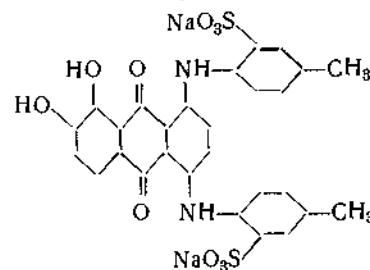
Ализарин цианин зеленый 3G



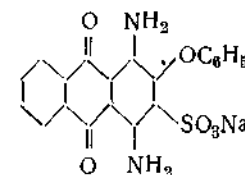
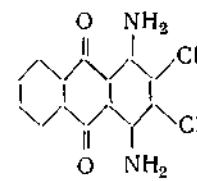
Ализарин цианин зеленый 5G

Красители Ализарин цианина зеленые могут применяться при использовании любого метода хромирования; при этом их прочность к валке увеличивается.

Ализарин виридин FF (Шмидт, 1894) (Бу; CI 1084), который красит по хромовой протраве в зеленый цвет, получается нагреванием Ализаринового бордо В (1,2,5,8-тетраоксиантрахинона)<sup>4</sup> с *n*-толуидином в присутствии цинковой пыли, соляной кислоты и борной кислоты при 90° и последующим сульфированием.<sup>3</sup>



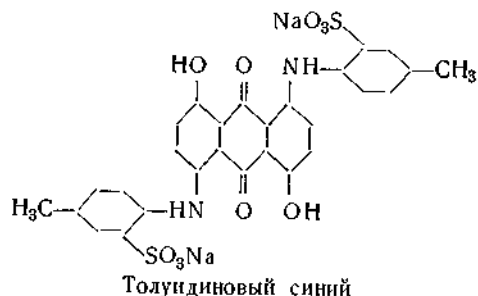
Ализарин виридин FF



Антралановый фиолетовый 4BF

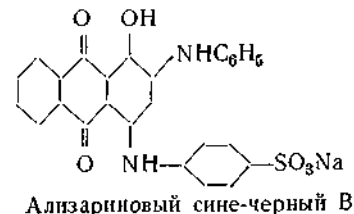
Антралановый фиолетовый 3R и 4BF — интересные красители, в молекуле которых имеются фенокси группы; они красят в светло-фиолетовый цвет и получаются из 2,3-дихлор-1,4-диаминоантрахинона (II). Для получения красителя марки 3R (1,4-диамино-2,3-дифеноксиантрахиносulьфо кислоты) соединение II (1 ч.) нагревают с фенолом (6,25 ч.) в присутствии карбоната калия при 165—198° в течение 10 часов и полученный продукт сульфатируют 1—2%-ным олеумом. Краситель марки 4BF готовят нагреванием соединения II с фенолом (5,5 ч.), сульфитом натрия (3 ч.), двуокисью марганца (0,25 ч.) и водой (10 ч.) при 140° в автоклаве.<sup>3</sup> Яркие красновато-фиолетовые красители, которые красят шерсть из аммонийно-ацетатной ванны в чрезвычайно прочные к свету и к влажным обработкам тона, получают сульфированием продукта конденсации 2,3-дихлор-1,4-диаминоантрахинона с натриевой солью *n*-оксидифенила или 3-оксидбензфурана.<sup>71</sup>

Изучены спектры поглощения Толуидинового зеленого (Ализарин цианин зеленого 5G), его толуидинового гомолога — Толуидинового синего, аналогичных соединений с заместителями в положениях 6 и 7 антрахинонового ядра и изомерных 3'-сульфо кислот.<sup>72</sup> Перемещение сульфогруппы из положения 2' в 3' антрахинонового ядра вызывает снижение кривой поглощения в дальней красной области. Влияние положения сульфогруппы в молекуле этих красителей, так же как в ряду кислотных антрахиноновых красителей, связано с наличием водородной связи.



Атомы галоида и гидроксильные группы в  $\alpha$ -положении оказывают значительно большее влияние на кривые поглощения красителей этого типа, чем те же заместители в  $\beta$ -положении. При проведении работ по установлению строения Толуидинового синего и зеленого, Аллен, Фрам и Уилсон разработали метод восстановительного и окислительного гидролиза, который может быть применен для расщепления производных антрахинона.<sup>73</sup>

При нагревании пурпурина с анилином в присутствии борной кислоты при 160° в течение нескольких часов  $\beta$ -гидроксильная и одна из  $\alpha$ -гидроксильных групп замещаются остатками анилина; последующим сульфированием получают краситель Ализариновый сине-черный В (Ву; CI 1085) (Сольвей сине-черный В, ICI), являющийся, вероятно, моносulьфонатом. Несульфированное соединение может также получаться конденсацией 2-бромхинизарина с анилином.



Ализариновый сине-черный В, открытый в 1894 г. Шмидтом, до сих пор является очень ценным красителем, широко применяющимся для получения прочных серых или черных тонов на шерсти. Нитрование Ализаринового сине-черного В дает краситель Ализариновый прочно черный Т (IG).<sup>3</sup>

Если эфиры 4-бромализарин-2-сульфо кислоты подвергнуть конденсации с ариламинами и сульфированию, то полученные продукты дают после хромирования сине-зеленые, серые или черные тона.<sup>74</sup> Аналог Ализаринового светло-зеленого 2BL, полученный сульфированием 4-амино-4'-окси-1,1'-диантримиды, дает прочные синева-серые тона.<sup>74</sup> Во многих ранних патентах сообщалось также, что сульфированные 1,1'-диантрахинониламины с 4-амино- и 4'-окси-группами в молекуле красят шерсть в более прочные к свету серые и черные цвета, чем соответствующие диоксисоединения.<sup>75</sup> Хромирующиеся красители получают введением остатка салициловой кислоты. Так, продукт конденсации 3-амино-2-окси-5-сульфобензойной кислоты с 2,4-дихлор-1-оксиантрахиноном является красителем, дающим при последующем хромировании красновато-синие тона, а конденсацией 3-амино-2-окси-5-сульфобензойной кислоты с 4,8-дихлор-1,5-диоксиантрахиноном получают синий краситель, переходящий при хромировании в зеленый.<sup>76</sup>

#### ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Гетероциклические кольцевые системы, производные антрацена, встречающиеся среди кислотных и кубовых красителей, подразделяются на три основных типа, для обозначения которых принято

<sup>71</sup> IG, герм. пат., Ann. J., 52935.

<sup>72</sup> Wuertz, Whelen and du Pont, am. pat. 2310143.

<sup>73</sup> Sandoz, герм. пат., Ann. J., 46554.

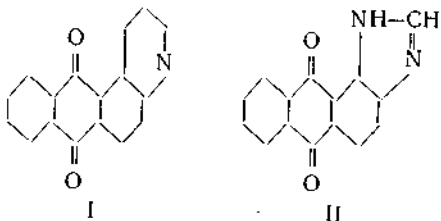
<sup>74</sup> IG, англ. пат. 482130; 483313; 491862.

<sup>71</sup> Slinger, Tatum and ICI, англ. пат. 619034.

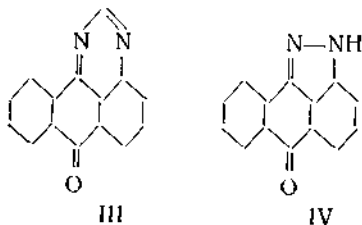
<sup>72</sup> Allen, Frame, Wilson, J. Org. Chem. 6, 737 (1941); 7, 63, 68, 169 (1942).



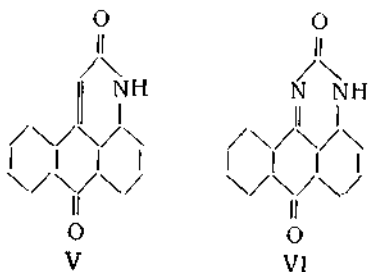
пользоваться следующими тривиальными названиями: 1) соединения, в которых гетероциклическое кольцо сопряжено с 1,2- или 2,3-положениями антрахинонового кольца, например 2,1-пиридино-антрахинон (I) и 1,2-имидазо-антрахинон или антрахиноно-имидазол (II);



2) соединения, в которых антрон скоонденсирован в положениях 1,9 с пиридином, пиримидином, тиазолом, пиразолом и т. д., например пиримидантрон (III) и пиразолантрон (IV);



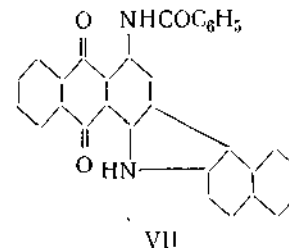
3) соединения, в которых антрон в положениях 1,9 скоонденсирован с пиридоновым или пиримидоновым кольцом, например антрапиридон (V) и антрапиримидон (VI).



**Антрахиноновые производные.** При продолжительном действии 70%-ного олеума на Ализариновый синий (пиридиноализарин)<sup>4</sup> одновременно происходят реакция Бона-Шмидта и сульфирование и образуются кислотно-протравные красители Ализариновый зеленый X (BASF; CI 1071) и Ализариновый сине-зеленый (в основном моносulfокислота окси- и диоксипроизводного Ализаринового

синего). Они красят по хромовой протраве в умеренно прочные синевато-зеленые цвета и применялись раньше для крашения шерсти и для ситцепечатания.

При растворении 1-бензоиламино-4-β-нафтиламиноантрахинона в концентрированной серной кислоте образуется сульфокислота карбазола (VII), являющаяся красно-коричневым красителем для шерсти.<sup>77</sup>



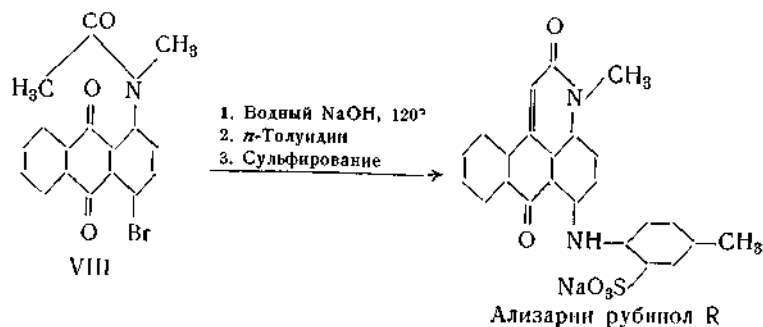
Конденсация 5-хлор-4-амино-1-бензоиламиноантрахинона с β-нафтиламином приводит к образованию нафтиламиноантрахинона, который при обработке олеумом циклизуется в карбазол и одновременно сульфировается, образуя серый краситель для шерсти.<sup>78</sup> Прочный коричневый краситель, вероятно сульфированный карбазол, получается действием олеума на 1-бензоиламино-4-*n*-бензол-азоанилино-2-метилантрахинон.<sup>79</sup>

**Производные антрона.** Более ценными гетероциклическими соединениями этой группы являются 1,9-производные антрона, представляющие особый интерес из-за их цвета. Тогда как кислотные и кислотно-протравные антрахиноновые красители являются в большинстве случаев синими, зелеными и черными красителями (за несколькими исключениями, например сульфированный Ализарин), красители группы антрона красят в красные и другие цвета. В качестве примера приведем Ализарин рубинов R (Томашевский, 1907) (By; CI 1091) (Антралановый красный 3B, IG) (Сольвей рубинов R, ICI), который красит шерсть и шелк в красный цвет с прочностью к свету 6 и к валке 2—3. Он получается циклизацией соединения VIII в антрапиридон под действием кипящего раствора едкого натра; после этого атом брома замещается остатком *n*-толуидина, и полученный продукт сульфировается.

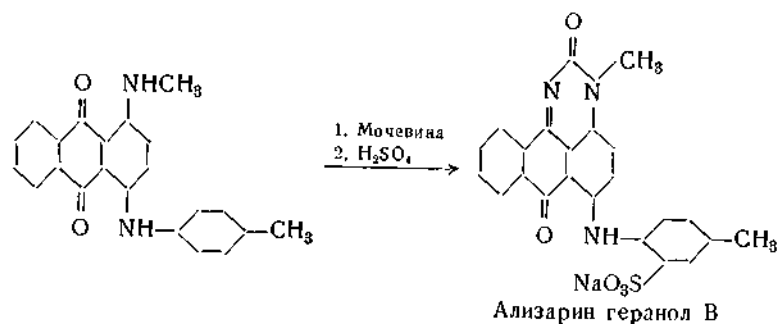
<sup>77</sup> Sandoz, франц. пат. 752230; см. также ICI, Lodge, Stephen, англ. пат. 607328.

<sup>78</sup> Lulek, Buxbaum and du Pont, ам. пат. 2318174.

<sup>79</sup> Lowe, Robson and ICI, англ. пат. 560988; Lodge, Wardleworth and ICI, англ. пат. 635955.



Дальнейшее сульфирование Ализарин рубинола R дает Ализарин рубинол GW. Замена *p*-толуидина в синтезе Ализарина рубинола R анилином и *m*-хлоранилином приводит к образованию Антраланового красного BBT (IG) и Ализарин рубинола 5G (IG), соответственно. Последний, по-видимому, является дисульфокислотой.<sup>80</sup> Ализарин рубинол 3G получается дальнейшим сульфированием Антраланового красного BBT.<sup>3</sup> Недавно описано<sup>80</sup> несколько не особенно прочных к свету 3-азобензантроновых или антрапиридиновых красителей, замещенных в положении 1. Фирма Sandoz<sup>81</sup> получила антрапиридоны конденсацией малонового или ацетоуксусного эфира с 1-аминоантрахинонами. Замена *N*-метильной группы в молекуле Ализарин рубинола R арильной группой улучшает прочность к поту.<sup>82</sup> Ализарин геранол В (Vu, 1912) (Ализарин астрол фиолетовый В, IG) является красновато-фиолетовым красителем с пиримидиновым кольцом в молекуле. Конденсация 1-*p*-толуидин-4-метил-аминоантрахинона с мочевиной в кипящем феноле дает антрапиримидон, который затем сульфировается.<sup>83</sup> Яркие красно-фиолетовые тона на шерсти и шелке становятся синее и прочнее после обработки хромом.



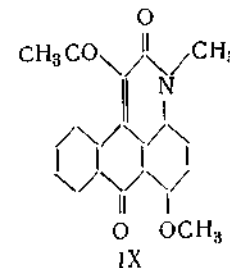
<sup>80</sup> Allen и сотр., JACS 72, 585 (1950).

<sup>81</sup> Sandoz, англ. пат. 377632; 380078.

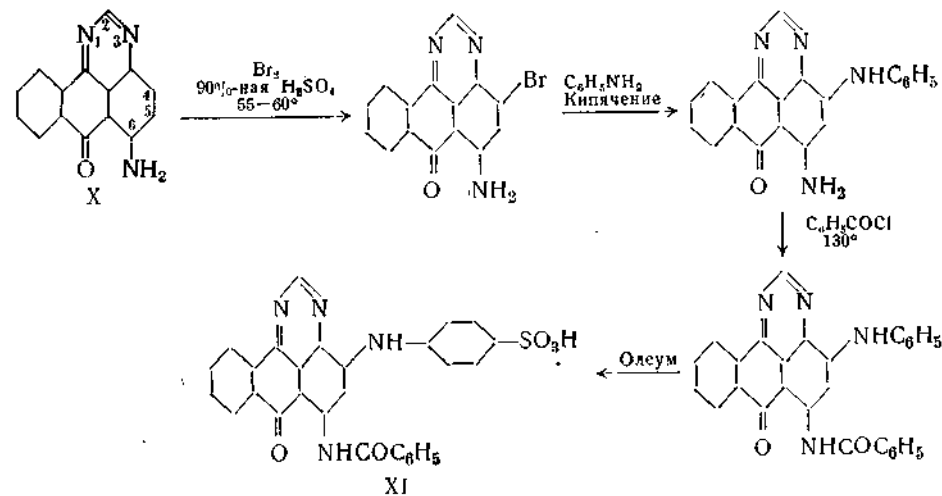
<sup>82</sup> Lodge and ICI, англ. пат. 525091.

<sup>83</sup> IG, англ. пат. 393631; в ST 1211 этот краситель приведен без *N*-метильной группы.

Кроме этих гетероциклических производных антраона с сульфогруппой в арильном остатке описан также тип соединений с сульфогруппой в ядре антраона. Примером может служить дисульфокислота IX, являющаяся красновато-желтым красителем.<sup>84</sup>



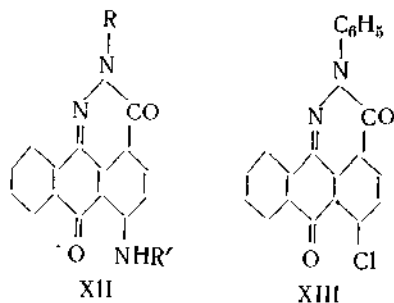
6-Аминопиримидантрон (X) применяется в качестве промежуточного продукта для получения желтого кубового красителя, Индантронного желтого 7GK. По данным фирмы IG<sup>17</sup> замечательно яркие красители от оранжевого до красного цвета (например, XI) с очень хорошей прочностью к свету и воде могут получаться из соединения X по приведенной ниже схеме:<sup>85</sup>



<sup>84</sup> IG, герм. пат., Ann. J., 50, 363.

<sup>85</sup> См. также Wordleworth and ICI, англ. пат. 635104.

Пиримидантроновые производные, дающие зеленовато-желтые красители, получают, если применить к аминоантрахинонсульфокислотам обычные методы, по которым образуются пиримидантроны.<sup>86</sup> Оранжевые красители для шерсти готовятся сульфированием антрапиридазонов (XII, где R и R' арильные радикалы). 6-Хлор-2-фенилантрапиридазон (XIII) получается конденсацией 4-хлорантрахинон-1-карбоновой кислоты с фенилгидразином.<sup>87</sup>



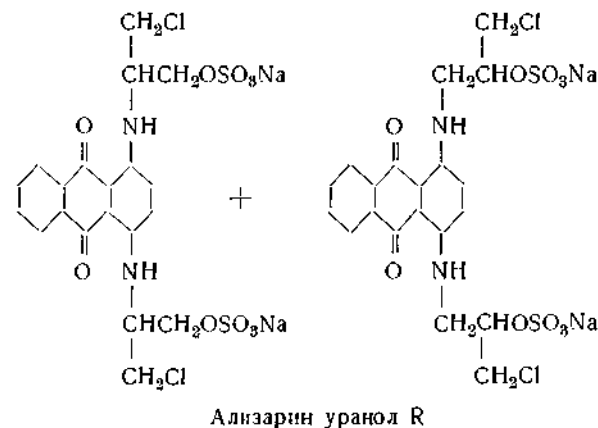
5-Амино-1,9-тиазолантрон-3-сульфокислоты красят в желтые, оранжевые, красно-коричневые или фиолетовые цвета, прочные к свету, и обладают замечательными эгализирующими свойствами.<sup>88</sup> Конденсацией 5-галондопирозолантронов с ариламинами и сульфированием арильных групп получают красители от желтых до оранжевых цветов.<sup>89</sup>

### АЛКИСЕРНЫЕ ЭФИРЫ И СУЛЬФОКИСЛОТЫ

Водорастворимые сернокислые эфиры оксиалкиламиноантрахинонов описаны в гл. XXVII как красители для ацетилцеллюлозы. Красители этого типа часто применяются также для шерсти и нейлона.

Двумя ценными производными 1,4-диаминоантрахинона, представляющими собой сернокислые эфиры, являются Ализарин уранол 2В и R (Бу; ST 1209), (Берхельманн, 1909).<sup>90</sup> Эти ярко-синие кислотные красители, умеренно прочные к свету, получают сульфированием продуктов конденсации 1,4-диаминоантрахинона с

окисью этилена и эпихлоргидрином, соответственно. Ализарин уранол ВВ (IG) является 5-нитропроизводным Ализарин уранола R<sup>3</sup>



Сернокислые эфиры 1-амино-4-β-оксиэтоксиантрахинонов, замещенные в положении 2 галондом, арилоксильной или алкоксильной группой не более чем с пятью атомами углерода, являются красными красителями для шерсти и ацетилцеллюлозы. Сернокислые эфиры 1-амино-4-алкиламиноантрахинонов с алкильной группой —CH(CH<sub>2</sub>R)—R'—ОН в молекуле (R=H или алкильная группа; R' — алкиленовая группа) красят шерсть в яркий синевато-фиолетовый цвет.<sup>91</sup> При конденсации Хинизарина с оксидиметиламином (CH<sub>3</sub>NHCH<sub>2</sub>OH) в таких условиях, при которых происходит замыкание обеих гидроксильных групп, и последующем сульфировании полученного бис-оксиалкиламиноантрахинона образуется синий, прочный к свету, ровнокроющий краситель.<sup>92</sup> Хинизариновые производные, замещенные хлором в положениях 6 или 6, 7, являются кислотными красителями, прочными к свету, не изменяющими оттенка в сторону красного при искусственном освещении. Примером

<sup>86</sup> IG, франц. пат. 767994.

<sup>87</sup> Coffey, ICI и др., англ. пат. 615837.

<sup>88</sup> IG, герм. пат., Алт. J., 53369.

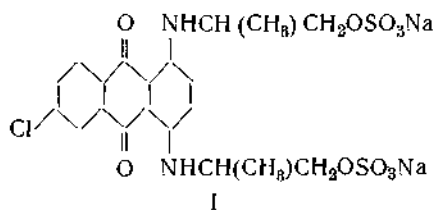
<sup>89</sup> Deinet and du Pont, ам. пат. 2133432.

<sup>90</sup> Bayer, герм. пат. 218571; 220627; 235312; см. также списку <sup>8</sup> стр. 958.

<sup>91</sup> Tatum and ICI, англ. пат. 557456; 558433; ам. пат. 2415377.

<sup>92</sup> Lodge, Lowe, Tatum and ICI, англ. пат. 546383.

служит краситель I, который красит шерсть в очень яркий синий цвет.<sup>93</sup>



Описаны синие красители с хорошими прочностями и эгализующей способностью, являющиеся производными 2-метилантрахинон- $\omega$ -сульфоукислоты. Они получают замещением атома  $\omega$ -хлора в молекуле 1-хлор-2-хлорметилантрахинона группой  $\text{SO}_3\text{Na}$ , последующим действием аммиака или амина, бромированием в положении 4 и конденсацией с ариламином.<sup>94</sup>

Аминоантрахинонсульфоукислоты могут быть превращены в сульфониохлориды действием пятихлористого фосфора в таких условиях, при которых аминогруппы не затрагиваются.<sup>95</sup> Таким образом легко могут быть получены сульфониамиды из 4-бром-1-аминоантрахинон-2-сульфоукислоты. Дальнейшая конденсация с сульфированными ароматическими аминами позволит получить ряд других кислотных антрахиноновых красителей. Амины, применяемые для конденсации с сульфониохлоридом, могут содержать в молекуле сульфогруппу. Таков, например, N-метилтаурин ( $\text{CH}_3\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ); в этом случае арильный остаток в положении 4 может не содержать сульфогруппы.<sup>96</sup> Меркаптоантрахиноны реагируют с галоидоалкилсульфоукислотами с образованием красящих веществ — желтого, фиолетового, синего или серого цветов, в зависимости от наличия других заместителей.<sup>97</sup>

### КРАСИТЕЛИ С ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ К ВАЛКЕ И ПОТУ

Два типа красителей для шерсти, открытые фирмой ICI (1931—1933), отличаются замечательной прочностью к интенсивным мокрым обработкам, что связано с наличием в их молекулах остатка аминокислоты в положении 2 или тяжелых алкильных групп. Эти два условия применимы как к антрахиноновому ряду, так и к ряду азокрасителей (см. гл. XI).

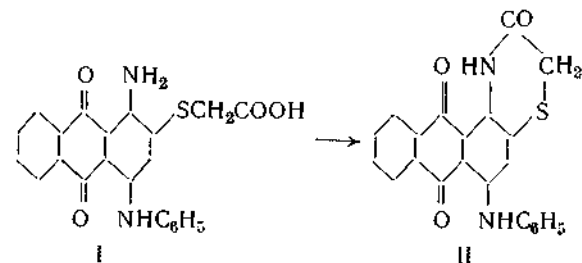
<sup>93</sup> Sandoz, англ. пат. 571673; ам. пат. 2386309; швейц. пат. 229186; 234787; 234950—1.

<sup>94</sup> IG, герм. пат. Ант. J. 49, 887.

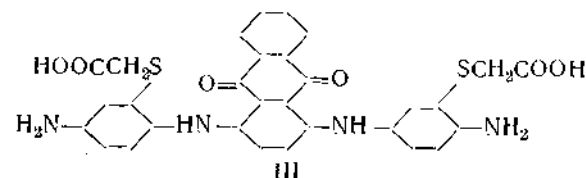
<sup>95</sup> IG, англ. пат. 397190.

<sup>96</sup> IG, англ. пат. 399095.

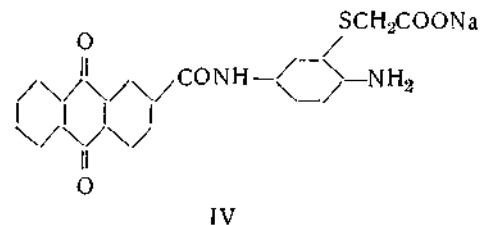
<sup>97</sup> IG, англ. пат. 461998.



По первому методу получения таких красителей аминоантрахинон переводится в растворимое соединение введением в его молекулу остатка тиогликолевой кислоты в соседнее к аминогруппе положение. Если краситель I применяется в аммонийно-ацетатной ванне и затем обрабатывается на волокне горячей разбавленной кислотой, то происходит циклизация и образуется нерастворимый лактам (II).<sup>98</sup> В результате получают выкраски, исключительно прочные к поту. Варьированием заместителей достигается большое разнообразие цветов. Для получения красителей глубоких цветов аминогруппы в антрахиноновом ядре не должны участвовать в образовании лактама (например, III).



Соединения, в которых антрахиноновые ядра соединяются с образующими лактам остатками через группы  $\text{CONH}$  или  $\text{NHCO}$  (например, IV), дают желтые, оранжевые и алые выкраски.<sup>99</sup>

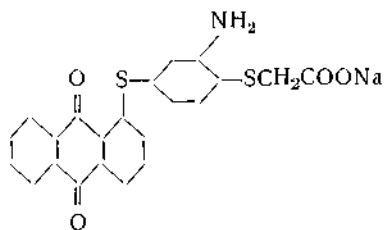


При ведении процесса в иных условиях метиленовая группа в остатке тиогликолевой кислоты может быть заменена группой

<sup>98</sup> Haddock, Lodge, Lumsden and ICI, англ. пат. 377740; 394312.

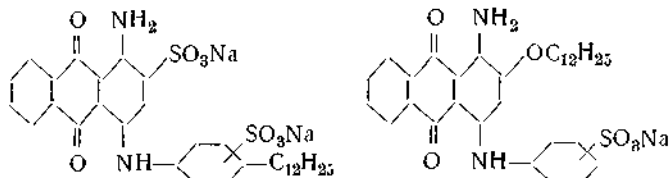
<sup>99</sup> Haddock, Lodge, Lumsden and ICI, англ. пат. 406689; 406733.

—CRR'—, где R и R' водород или алкильная группа.<sup>100</sup> В красителях типа V слабое углубление цвета достигается осуществлением связи через атом серы между антрахиноновым ядром и остатком, способным образовывать лактам.<sup>101</sup>



V

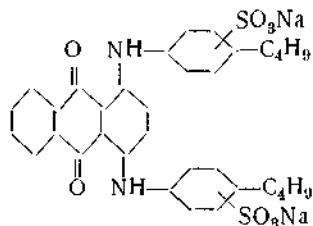
По второму методу в молекулу антрахинонового кислотного красителя одного из ранее описанных типов вводят одну или несколько алкильных групп (от C<sub>4</sub> до C<sub>20</sub>). Этим методом получают красители типа Карболоновых (ICI) (например, Карболоновый фиолетовый 2RS, синий BS и RS и зеленый GS.<sup>9, 102</sup>



Карболоновый синий В

Карболоновый фиолетовый 2R

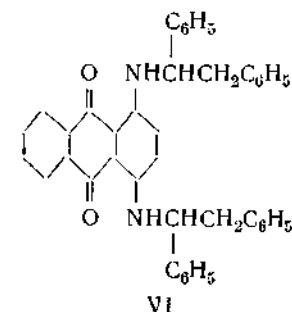
Алкильная группа с длинной цепью атомов углерода может быть присоединена к ядерному атому углерода, к атому кислорода в виде простого или сложного эфира, к атому азота или к атому серы.



Карболоновый зеленый G

В то время как наличие алкильной группы заметно влияет на прочность к валке и поту, цвет красителей при этом мало изменяется. 1-Изоамиламино-4-(*n*-бутил)-анилиноантрахинон дает при сульфировании яркие сине-зеленые красители для шерсти.<sup>103</sup>

Красители от фиолетового до синего цветов, полученные бромированием и сульфированием 1,4-бис-*n* бутиланилиноантрахинонов, в которых одна или обе *n*-бутиланилиногруппы содержат метильные группы, очень прочны к интенсивной валке.<sup>104</sup> Фирме ICI удалось совместить яркость цвета с выдающимися прочностями к стирке, валке и свету в фиолетовых и синих красителях, которые получают сульфированием производных антрахинона, замещенных вторичными аралкильными или арильными аминогруппами. Так, лейкохинизарин конденсируют с  $\alpha, \beta$ -дифенилэтиламинном и получают соединение VI, которое при сульфировании дает прочный ярко-синий краситель.<sup>105</sup>



VI

Аналогично может быть использован *транс*-2-бензилциклогексил-амин.<sup>106</sup> Фирма IG получила краситель с высокой прочностью к стирке путем замены ариламиногрупп в молекулах кислотных антрахиноновых красителей для шерсти типа Ализариновый прямой синий А аминопиреном.<sup>107</sup>

Бензантропиламиноантрахиноны, являющиеся промежуточными продуктами для кубовых красителей, дают при сульфировании красители для шерсти от серых до коричневых цветов, особенно прочные к кислой валке.<sup>108</sup> 1,4-Ди-*n*-толуидин-5,6,7,8-тетрагидроантрахинон, полученный из диметилового эфира тетрагидрохинизарина, дает при сульфировании зеленый краситель для шерсти, очень прочный к стирке и валке.<sup>109</sup> Сульфирование 1,4-бис-*n*-феноксанилиноантрахинонов также дает очень прочные красители.<sup>110</sup>

<sup>103</sup> Heston, Tatum and ICI, англ. пат. 477293.

<sup>104</sup> ICI, англ. пат. 446819; 514770; Sandoz, англ. пат. 494802.

<sup>105</sup> Англ. пат. 491493; 497016.

<sup>106</sup> Buckley, Piggott and ICI, ам. пат. 2426547.

<sup>107</sup> IG, франц. пат. 837558; см. также Ciba, англ. пат. 514637.

<sup>108</sup> Sandoz, англ. пат. 508742.

<sup>109</sup> IG, англ. пат. 510010.

<sup>110</sup> Geigy, англ. пат. 487830.

<sup>100</sup> Haddock, Lodge, Lumsden and ICI, англ. пат. 413658.

<sup>101</sup> ICI, англ. пат. 412920.

<sup>102</sup> Англ. пат. 430160; 437266; 433776; 449010-2; 452203; 477535; 483325; 484000; см. также Harris, Marriott, Smith, JCS 1838 (1936).

Сульфогруппа в молекуле 1-амино-4-ариламиноантрахинон-2-сульфо кислоты может быть замещена OR-группой, где R — алифатический радикал с 8—20 атомами углерода. Это достигается нагреванием соответствующих одноатомных спиртов с алкоболятами щелочных металлов. Полученные при повторном сульфировании (в ариламиногруппе) фиолетовые красители обладают повышенной прочностью к стирке, валке и поту. Примером может служить Карбелановый фиолетовый 2R.<sup>111</sup>

<sup>111</sup> Lodge, Lumsden and ICI, англ. пат. 430160.

## Глава XXX

### АНТРАХИНОНОВЫЕ КУБОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

#### ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Стремясь получить антрахиноновый аналог Индиго, Бон (1901) изучил циклизацию продукта конденсации β-аминоантрахинона и хлоруксусной кислоты при действии едкой щелочи и получил синий краситель, который назвал Индантrenom (слово, производное от индиго и антрацена). Для обозначения синего красителя Бона теперь предпочитают применять химическое название индантрон, так как оно указывает на хиноидную структуру и отличается от торгового термина «Индантрен». Вскоре Бону удалось доказать, что при щелочном плавлении самого β-аминоантрахинона образуется тот же самый продукт, который, следовательно, не является индигоидным красителем. Он осуществил синтез кубовых красителей нового класса, которые имели структуру дигидроантрахиноназина, что было полностью подтверждено более поздней работой Шолля в области индантрона и его производных. С объединением германских красочных предприятий в фирму IG в 1924 г., слово «Индантрен» было принято как общее название для кубовых красителей, обладающих максимальной прочностью. Открытие Бона явилось вехой в истории синтетических красителей и в истории хлопчатобумажной текстильной промышленности, так как в предыдущем столетии из кубовых красителей были известны только Индиго и Тирийский пурпур. Кислотные антрахиноновые красители и азокрасители уже обеспечили крашение шерсти и шелка широкой гаммой прочных красителей, но с крашением хлопка дело обстояло совершенно иначе. Не существовало ни одного прочного красителя для хлопка за исключением, разве, Ализарина; даже Индиго дает на хлопке менее прочные выкраски, чем на шерсти. Поэтому появление антрахиноновых кубовых красителей имело исключительно большое значение для хлопчатобумажной промышленности. Индантреновый синий и большое число антрахиноновых кубовых красителей, которые вскоре стали появляться один за другим, обладают исключительной, непревзойденной прочностью, часто превышающей прочность самого волокна. Антрахиноновые кубовые красители, поступающие в продажу, несомненно, являются самыми прочными из всех существующих в настоящее время органических красящих веществ; тем не менее, нельзя автоматически считать, что любой кубовый краситель, являющийся производным антрахинона, обладает наивысшей прочностью ко всем воздействиям. Существуют антрахиноновые кубо-

вые красители с самыми различными прочностями, но красители торгового ассортимента представляют собой сравнительно небольшую группу, тщательно отобранную из тысяч синтезированных образцов и испытанную в промышленных исследовательских лабораториях.

В настоящее время антрахиноновые кубовые красители<sup>1-6</sup> включают широкую гамму оттенков от желтого до черного; некоторые лучшие образцы приведены в хронологическом порядке в гл. I. Антрахиноновые кубовые красители в ранние годы развития их производства давали тупые оттенки на хлопке и не выдерживали сравнения с яркими основными красителями. В результате непрерывного усовершенствования производства и синтеза новых красителей этого ряда появился ряд антрахиноновых кубовых красителей, которые могут конкурировать по яркости с Аурамином, Кристаллическим фиолетовым и другими основными красителями. Яркость оттенков была достигнута непрерывным повышением чистоты промежуточных продуктов, применяющихся в производстве кубовых красителей, а также усовершенствованием методов очистки самих красителей (например, выделение из раствора в серной кислоте или окисление примесей гипохлоритом или бихроматом). Однако яркость и интенсивность алых и красных азокрасителей, а также голубых и зеленых основных красителей еще не достигнута. Исключительная прочность антрахиноновых кубовых красителей оправдывает их применение, но красители этого класса дороги, особенно потому, что для получения интенсивных окрасок многие из них (красные, коричневые и черные) приходится применять в высокопроцентном крашении. Широкое применение кубовых красителей в крашении и печати является особой проблемой, и, хотя большинство из них теперь может быть переведено в раствор, применение их требует еще большого мастерства. Многие желтые и оранжевые кубовые антрахиноновые красители ускоряют разрушение целлюлозы под действием света, а красители, дающие лимонные или зеленовато-желтые тона с большой светопрочностью, но не способствующие разрушению волокна, еще не найдены.

Установлено, что около пятой части мирового потребления красителей приходится на долю антрахиноновых кубовых красителей и в торговле они занимают второе место после азокрасителей. В денежном выражении они, пожалуй, превосходят азокрасители. Довоенное производство Индантренов фирмой IG оценивалось в 200 млн. марок и уступало только производству азокрасителей.

<sup>1</sup> Bohn, Ber. 43, 987 (1910); Rev. gén. chim. 13, 257 (1910).

<sup>2</sup> Fraser-Thomson, Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 4 th ed., т. 1, стр. 404, London.

<sup>3</sup> Thorpe, Ingold, Vat Dyes, London, 1935.

<sup>4</sup> Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone, Leipzig, 1929.

<sup>5</sup> Kunz, Bull. Soc. Ind. Mulhouse 3 (1934); Angew. Chem. 52, 269 (1930).

<sup>6</sup> Kränzlein, Künstliche organische Farbstoffe, Stuttgart, 1935.

Производство антрахиноновых кубовых красителей в США в 1946 г. оценивалось в 47 337 000 долларов, в то время как все синтетические красители выпускались на сумму 110 748 000 долларов. По прочности и химическому интересу, который представляют кубовые красители, производные антрахинона как сложные полициклические соединения различных типов следует считать наиболее важной группой синтетических красителей. До первой мировой войны антрахиноновые кубовые красители производились только в Германии, однако теперь производство большинства этих красителей организовано в крупном масштабе также в Великобритании и США.<sup>7</sup> В настоящее время они получают также в Швейцарии, Франции и Италии, а за несколько лет до второй мировой войны японская красочная промышленность тоже стала выпускать антрахиноновые кубовые красители в ограниченном ассортименте.

**Торговые названия.**<sup>8</sup> Антрахиноновые кубовые красители, выпущенные первоначально фирмой BASF под названием Индантреновых, постепенно стали производиться другими германскими фирмами под названием Алголевых (By) и Кубовых (GrE); некоторые из Гелиндоновых (MLB) также являются антрахиноидными кубовыми красителями. В конечном итоге фирма IG стала применять название Индантреновые для кубовых красителей с максимальной прочностью ко всем воздействиям; хотя в подавляющем большинстве они представляли собой антрахиноновые производные, в их число вошло и несколько тиониндигоидных красителей (например, Индантреновый красный В и Индантреновый ярко-розовый R); кроме того, многие Индантреновые красители для печати принадлежат к классу тиониндигоидов. Алголевыми называются кубовые индигоидные и антрахиноновые красители, пригодные для крашения хлопка в цвете с умеренной и хорошей прочностью (к свету 4—5, хлору 3 и щелочной варке 3—4), но уступающие по прочности Индантреновым. Почти все Алголевые красители являются индигоидами. Гелиндоновые красители представляют собой кубовые красители, главным образом индигоиды, более применимые для шерсти, чем для хлопка. Фирма ICI применила групповое название Каледоновые для кубовых антрахиноновых красителей, но некоторые из них еще поступают в продажу под старым названием Ализантреновых (British Alizarine Co). Британская фирма L. B. Holliday выпускает в продажу большую группу кубовых красителей под названием Парадоновые. Фирма Ciba назвала Цибаноновыми антрахиноновые кубовые красители, включая серусодержащие красители этой группы. Среди названий, применяющихся другими швейцарскими фирмами, встречаются: Тинон хлорины (Gy) и Сандотренны (S). В США фирмы GAFC и GDC применяют названия, принятые

<sup>7</sup> См. Morton, History of the Development of Fast Dyeing and Dyes.

<sup>8</sup> Fox, Vat Dyestuff and Vat Dyeing, 1946, приводит таблицу кубовых красителей, изготовленных различными фирмами.

фирмой IG: фирма Calco именует их Калколоидами, du Pont — Понсолями, а NAC — Карбантреновыми. В этой главе после торговых названий красителей не указываются сокращенные обозначения фирм, так как взаимосвязь между наименованиями уже пояснена в этом разделе; большинство приводимых сведений относится к красителям фирмы IG.

### КЛАССИФИКАЦИЯ

Возможность использования красящих веществ в качестве кубовых красителей зависит от двух основных факторов: от способности нерастворимых красителей образовывать куб или растворимые щелочные соли при восстановлении щелочным восстановителем и от сродства лейкосолей к текстильному волокну, особенно к целлюлозе. При окислении, обычно кислородом воздуха, на волокне регенерируется нерастворимый краситель. Кубы антрахиноновых красителей глубоко окрашены, иногда глубже, чем исходный краситель; так, например куб желтого Флавантрона синего цвета; индигоидные красители образуют почти бесцветные желтые или светло-коричневые кубы. Сам Антрахинон образует куб с гидросульфитом и едким натром,<sup>9</sup> но для получения из него кубового красителя необходимо ввести в его молекулу определенные группы и увеличить его молекулярный вес. В молекулах всех антрахиноновых кубовых красителей, за исключением нескольких красителей, производных пиримидантрона, имеются две карбонильные группы, образующие 1,4-хиноны или входящие в состав сложной хиноидной системы полициклического соединения. С этой точки зрения антрахиноновые кубовые красители делятся на две большие группы: 1) производные антрахинона и 2) производные антрона, в молекуле которых положения 1,9 входят в состав новой кольцевой системы. Для образования кубового красителя первой группы достаточно наличия одного антрахинонового ядра, хотя в молекуле большинства технически ценных красителей этой группы имеются две и более антрахиноновых систем; для получения кубового красителя второй группы (за исключением пиримидантронов) антроновое звено должно быть удвоено. Дальнейшая классификация может быть произведена в зависимости от наличия характерных групп, например ациламиногруппы, гетероциклических кольцевых систем, природы карбоциклических систем или от применения обычных промежуточных продуктов, например бензантрона. В этой книге антрахиноновые красители разбиты на следующие группы.

**A) Антрахиноновые производные:** I. Простые производные антрахинона: а) ациламиноантрахиноны; б) производные циануровой кислоты; в) антримиды; г) разные производные, например диантрахинонилэтглены. II. Соединения, в которых гетероциклическое кольцо сконденсировано с антрахиноновым ядром в положениях 1,2

или 2,3: а) карбазолы; б) имидазолы; в) оксазолы; г) тиазолы; д) акридоны; е) тиоксантоны; ж) антрахиноназины (Индантроны); з) фталоилхиноноксалины.

**Б) Производные антрона:** I. Карбоциклические соединения: а) пирен и производные пирена; б) производные бензантрона; в) пирантроны; г) нафтодиантроны и антрадиантроны; д) дибензопиренхиноны; е) антантроны; ж) разные гомоциклические хиноны. II. 1,9-Гетероциклические производные: а) флавантроны; б) пирозолантроны; в) антрапиридоны и антрапиримидоны; г) разные гетероциклические соединения.

### СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЕ ФОРМЫ АНТРАХИНОНОВЫХ КУБОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Физическое состояние антрахиноновых кубовых красителей является важным фактором, от которого в значительной мере зависит легкость образования куба и сродство красителя к волокну. Краситель, выделенный в кристаллическом виде из органического раствора, может с трудом кубоваться и плохо окрашивать волокно; способность к образованию куба и красящая способность значительно улучшаются после растворения кристаллического красителя в концентрированной серной кислоте и выделения его выливанием в воду.<sup>10</sup> В лабораторных условиях рекомендуется применять отфильтрованный краситель без высушивания, так как сушка в сушильном шкафу и даже на воздухе или в эксикаторе ухудшает способность кубоваться и красящую способность. Кроме того, кубование может быть, в случае необходимости, облегчено смачиванием спиртом или замешиванием с ализаринным маслом. В промышленности красители не только устанавливают на тип по крепости или концентрации, но и переводят в форму, пригодную для крашения и печати.<sup>11, 12</sup> Краситель, выделенный по завершении химических реакций синтеза, может быть пересажен из серной кислоты. Оттенки многих красителей значительно улучшаются в результате обработки раствором гипохлорита или бихромата натрия при 95° в течение одного или нескольких часов, при энергичном перемешивании. Можно также растворить краситель в концентрированной серной кислоте, содержащей около 0,2% нитрита натрия, вылить в воду, добавить новую порцию нитрита натрия и перемешивать при температуре около 90° в течение одного или двух часов. Краситель может быть переведен в куб и снова окислен; кубовые красители, обладающие высокой красящей способностью, можно приготовить добавлением к кубу до его окисления поверхностно-активных веществ,

<sup>10</sup> См. также Cullinan, Lytle and American Cyanamid, ам. пат. 2475821 2475847.

<sup>11</sup> Diserens, The Chemical Technology of Dyeing and Printing, New York 1948.

<sup>12</sup> FIAT 970; 1040.

<sup>9</sup> См. гл. III.

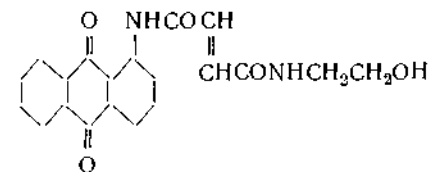


например алкилнафталинсульфокислоты. Отжатый на фильтр-прессе краситель, представляющий собой водную пасту, содержащую около 10% красителя, смешивают примерно с 2% диспергатора (например, продукт конденсации алкилнафталинсульфокислоты с формальдегидом, щелочные соли фенилглицина и других аминокислот,<sup>13</sup> этилсерная кислота и β-этоксизтилсерная кислота<sup>14</sup>) и затирают в мельнице. Затем пасту можно смешать с водой и пропустить через ультрацентрифугу, снова перемешать в кубе с добавлением более концентрированной пасты красителя или другого красителя для установки по оттенку и крепости на тип и наконец пропустить через тонкие сита (100—300 меш). В высокодисперсных пастах краситель более тонко диспергирован, чем в обычных пастах. Для получения красителей в порошке или в виде высокодисперсных порошков пасту сушат на барабанной или в распылительной сушилке, смешивают с наполнителями, например с бикарбонатом натрия, антрахиноном (в качестве катализатора восстановления), смачивающими веществами и очень тщательно измельчают в шаровой мельнице или микропульверизаторе. Высокодиспергированные препараты получают замешиванием кубового красителя с защитными коллоидами определенного типа и со стабилизаторами суспензии и при желании сушат и измельчают полученную пасту.<sup>15</sup> Защитными коллоидами служат коллоидальные углеводы (например декстрин), силикаты щелочных металлов, пектин и коллоидальные глины. В качестве стабилизаторов суспензии применяются танин, сульфированные диарилметаны и натриевая соль дисульфодинафтилметана; коллоидальные углеводы, применяемые в качестве защитных коллоидов, могут действовать также как стабилизаторы суспензии. При введении диспергаторов и наполнителей, например отходов сульфитных шелоков от варки целлюлозы или декстрина, следует учитывать их замедляющее действие при крашении. Для приготовления препарата, содержащего кубовый краситель в тонкоизмельченном состоянии, производное целлюлозы, соль сложного эфира лейкосоединения кубового красителя и окислитель растворяют в алифатическом одноатомном или многоатомном спирте, эфире такого спирта, алифатической оксикарбоновой кислоте, эфире такой кислоты, тиодигликоле или в смеси подобных растворителей и обрабатывают полученный раствор кислотой, предпочтительно органической; при этом кубовый краситель выделяется из соли эфира в тонкоизмельченном состоянии.<sup>16</sup>

Описан процесс приготовления кубового красителя в порошке, способного самодиспергироваться на 85—90% и образующего практически истинный коллоид, диспергированный в водной среде и в пастах для печати; в такой препарат входят защитный коллоид, сма-

чивающее вещество, вещество, препятствующее образованию пыли, и наполнитель.<sup>17</sup> Простой и эффективный способ получения кубового красителя в очень высокодисперсном состоянии заключается в окислении раствора соли лейкосоединения или сульфозфира лейкосоединения в присутствии защитного коллоида.<sup>18</sup> Новый метод получения кубового красителя в гелеобразном состоянии, пригодном для крашения хлопка, состоит в крашении шерстяной пряжи кубовым красителем из щелочного гидросульфитного куба, растворении окрашенной шерсти в щелочи и подкислении.<sup>19</sup>

Для того чтобы кубовые красители можно было применять в ситцепечатании, они должны быть особо тонко диспергированы; в продажу выпускают специальные марки красителей для печати. В этих препаратах могут содержаться растворители, например диэтиленгликоль или различные вещества, улучшающие растворимость, способствующие образованию куба, облегчающие пропитывание ткани, повышающие колориметрическую ценность красителя и придающие яркость и чистоту печати. Из многих таких веществ можно упомянуть натриевую соль бензойной кислоты, натриевую соль монобензил- или дибензилсульфокислоты, алкилфосфаты натрия,<sup>20</sup> алкилсульфаты натрия определенных типов, натриевые соли α-метилвалериановой, γ-метилкапроновой и аналогичных кислот, тиогликолевые кислоты, например C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CSCCH<sub>2</sub>COOH, монобензил- или моноалкилфталаты,<sup>21</sup> о-бензоилбензойную кислоту и другие кетокрбонные или сульфокислоты,<sup>22</sup> α-аминокислоты (RNHCH<sub>2</sub>COOH, где R—H, CH<sub>3</sub> или C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),<sup>13</sup> алкилкарбаматы,<sup>23</sup> о-оксисбензиловый спирт,<sup>21, 24</sup> п-оксифенилфталид,<sup>25</sup> N-1-антрахинонил-N'-этанолфумарамида (I)<sup>26</sup>



I

и полиэтиленполиамины (например, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>).<sup>27</sup> Красители Супрафикс (IG) представляют собой в основном смесь

<sup>17</sup> Calco, франц. пат. 804300.

<sup>18</sup> Morton, Courtauld's, англ. пат. 485466.

<sup>19</sup> Child, Thomas and CI, ам. пат. 2081736.

<sup>20</sup> IG, англ. пат. 508554.

<sup>21</sup> du Pont, ам. пат. 2069215; 2173824; 2174466; 2205032.

<sup>22</sup> Kern and National Aniline, ам. пат. 2074150.

<sup>23</sup> Kienle, A mick, ам. пат. 2421622.

<sup>24</sup> du Pont, ам. пат. 2079788.

<sup>25</sup> Weiland, Stallman, ам. пат. 2078866.

<sup>26</sup> Kienle, A mick and American Cyanamid, ам. пат. 2371103.

<sup>27</sup> Clark and Allied Chemical and Dyestuff, ам. пат. 2286262.

<sup>13</sup> Tolman and National Aniline, ам. пат. 2086831.

<sup>14</sup> Kern and National Aniline, ам. пат. 2145193.

<sup>15</sup> Crossley, Kienle, Royer and Calco, англ. пат. 474827.

<sup>16</sup> Durand, Huguenin, англ. пат. 586747.

кубового красителя (иногда в виде лейкосоединения), натриевой соли бензилсульфаниловой кислоты (солюционная В-соль) и вспомогательных веществ (например, 2,6-диоксиантрахинона или сульфата закисного железа).<sup>28</sup> Типичный процесс приготовления Супрафикса заключается в следующем: в освинцованном аппарате смешивают глицерин (30 ч.), Солюционную соль В (10 ч.), сульфат закисного железа (2,5 ч.), 6,5%-ную трагантную загустку (10 ч.), Превентол (антисептик для предотвращения образования плесени и гниения) и краситель (10 ч.); смесь затем перемешивают в коллоидальной мельнице и протирают сквозь сито.

Пасты кубового красителя обычно бывают 10%-ной концентрации, а «двойные пасты» — 20%-ной. Обычно красители в порошке выпускают 50%-ной концентрации, но возможны значительные колебания. Колористы предпочитают пользоваться красителями в порошке, а не в пасте, — с ними легче работать и их легче дозировать. Кроме того, при хранении пасты частично высыхают, становятся неоднородными по содержанию красителя, и перед употреблением их приходится снова тщательно перемешивать. Поэтому в настоящее время стремятся выпускать в продажу красители в порошке в таком измельченном состоянии, чтобы они легко диспергировались в воде.

### ОБЩИЕ СВОЙСТВА И РЕАКЦИИ

Антрахиноновые кубовые красители обычно трудно получить в аналитически чистом состоянии, вследствие их большого молекулярного веса и малой растворимости в органических растворителях. Ввиду того, что только некоторые из них плавятся при определенной температуре, а большинство разлагается при высоких температурах, не существует простого метода для определения чистоты кубовых красителей. Обработки, упомянутые ранее в связи с описанием специализированных форм, как осаждение из серной кислоты, приготовление куба и повторное окисление, окисление гипохлоритом натрия или бихроматом и серной кислотой, очевидно, могут быть использованы также и для очистки. Ограниченная растворимость кубовых антрахиноновых красителей в обычных органических растворителях может быть использована для очистки от промежуточных продуктов, из которых красители синтезированы, и от более легко растворимых побочных продуктов с относительно низким молекулярным весом. Многие антрахиноновые кубовые красители кристаллизуются из высококипящих растворителей, например из нитробензола, *o*-дихлорбензола, трихлорбензола, фенола, крезолов, *o*-хлорфенола и хинолина. Для этого требуются большие объемы растворителя и принятие соответствующих мер для фильтрования горячих ядовитых

растворителей. Если примеси в основном удалены предшествующей обработкой и требуется получить краситель в кристаллическом виде, то его кипятят с обратным холодильником в течение нескольких минут с ограниченным количеством растворителя, например трихлорбензола, и дают охладиться; таким способом часто получают крупные кристаллы. Иногда крупные кристаллы получают длительным перемешиванием красителя с 94,5—97,5%-ной серной кислотой, затем кислоту разбавляют до 92%-ной концентрации и фильтруют; фильтрование протекает быстро.<sup>29</sup>

Антрахиноновые кубовые красители образуют глубоко окрашенные кубы самых различных цветов. При подкислении щелочного раствора тотчас же (до появления мути, вызываемой выделением серы) возникает характерная окраска лейкосоединения. Как индигоидные, так и антрахиноновые кубовые красители дают характерное окрашивание в концентрированной серной и азотной кислотах; с помощью этих четырех цветных реакций, предпочтительно проводимых на окрашенном волокне, можно идентифицировать многие торговые марки кубовых красителей.<sup>30, 31, 32</sup> Для некоторых красителей характерно изменение цвета в концентрированной серной кислоте при добавлении небольших количеств персульфата калия,<sup>33</sup> диванадилтрисульфата<sup>33</sup> или азотной кислоты. При последовательной обработке окрашенного волокна подкисленным раствором перманганата и перекисью водорода, его цвет меняется, что используется в качестве дополнительной пробы; такая проба особенно применима для некоторых групп красителей, например для галоидированных индантронов и производных бензантрона.<sup>34</sup> Наполнители, содержащиеся в торговых марках красителей, могут изменить цвет красителя, особенно в серной кислоте, если краситель испытывается как таковой. Несмотря на то, что эти наполнители обычно растворяются в воде и поэтому могут быть легко удалены, обычно принято перед исследованием красителя выбирать его хлопчатобумажным волокном. В таблицах Герцога приведено около 400 кубовых красителей, а в таблицах Брэдли и Деррит-Смита перечислены свойства 813 кубовых красителей. Для идентификации применяют сухую перегонку и наблюдают за выделением паров (индигоиды летучи, а антрахиноиды обычно не летучи); для идентификации используют также различную растворимость красителей в пиридине и других растворителях.<sup>35</sup> Описан также ряд других испытаний для определения индивидуальных кубовых красителей:<sup>36</sup>нагревание с раство-

<sup>29</sup> du Pont, ам. пат. 2180299.

<sup>30</sup> Herzog, Reaktionstabelle der Küpenfarbstoffe, 2 Aufl., Basel, 1941.

<sup>31</sup> Bradley, Derrett-Smith, J. Soc. Dyers Colourists 56, 97 (1940).

<sup>32</sup> Jones, Kilby, J. Soc. Dyers Colourists 41, 127 (1925).

<sup>33</sup> Mathewson, Am. Dyestuff Repr. 37, 725 (1948).

<sup>34</sup> Derrett-Smith, Gee, Society of Dyers and Colourists, Symposium on the Theory and Practice of Dyeing, 1947, p. 37.

<sup>35</sup> Green, Frank, J. Soc. Dyers Colourists 26, 83 (1910).

<sup>36</sup> См., например, BIOS 763.

<sup>28</sup> Diserens, Teintex 2, 341, 407, 475 (1937); ам. пат. 2069215; см. также Berthold, Melliand Textilber. 31, 422 (1950).

ром борной кислоты в серной кислоте; добавление перекиси водорода к раствору в азотной кислоте; обработка серной кислотой и иодатом калия; обработка спиртом и двуххлористым оловом и наблюдение флуоресценции в ультрафиолетовом свете; растворение в пиперидине и наблюдение флуоресценции, удаление красителя с волокна под действием гидросульфита и раствора едкого натра (к которому может быть добавлен пиридин или пиперидин).

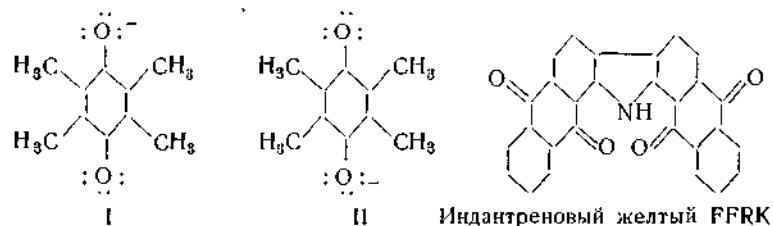
Брэдли наблюдал, что большинство азоидных и индигоидных красителей образует соли или координационные соединения с щелочами в присутствии сухого пиридина. Он показал, что при добавлении капли метанольного раствора едкого кали к растворам антрахиноновых производных в сухом пиридине многие из них изменяют цвет, что доказывает образование калиевых солей или координационных соединений калиевых солей и пиридина.<sup>37</sup> Брэдли установил зависимость между характером изменения цвета и стабильностью щелочных солей или координационных соединений, с одной стороны, и структурой красителя, с другой, особенно в присутствии гидроксильных и кислотных аминогрупп. Отмечено характерное различие в поведении  $\alpha$ - и  $\beta$ -аминоантрахинонов, их ацильных производных, ацильных производных метиламиноантрахинонов, антримидов и соответствующих карбазолов, индантрона и его N-алкил- и галоидо-производных.

Естественно, что смеси кубовых красителей труднее идентифицировать и методы таких исследований еще мало изучены. Обычно для определения гетерогенности красителей порошкообразный краситель распыливают на поверхности концентрированной серной кислоты, налитой в фарфоровую чашку; появление нескольких цветов в кислоте свидетельствует о наличии разных красителей. Однако ясно, что результаты этой пробы зависят от того, насколько тщательно смешаны красители; если при совместном диспергировании красителей применялся эффективный метод получения специализированной формы, то такая проба дает отрицательный результат. Цветные реакции в сочетании с выкрасками искусственными смесями предполагаемых компонентов позволяют ориентировочно судить о составе смеси, но для точной идентификации индивидуальных красителей их необходимо предварительно разделить. Иногда разделение можно осуществить фракционным осаждением при разбавлении сернокислых растворов, основанном на различии в основности красителей. Общим приемлемым способом разделения кубовых красителей является хроматографирование на фильтровальной бумаге или на колонке порошкообразной целлюлозы с применением для растворения красителей и проявления хроматограммы водного тетраметилпентамина, содержащего гидросульфит натрия (см. также гл. XLII).<sup>38</sup>

<sup>37</sup> Bradley, J. Soc. Dyers Colourists 56, 296 (1940); 57, 9 (1941); 58, 2 (1942).

<sup>38</sup> Rao, Shah, Venkataraman, Current Sci (India) 20, 66 (1951).

Джик<sup>39</sup> провел окислительно-восстановительное титрование систем кубовых красителей и на основании кривых, связывающих потенциал с фракционным окислением хинола, являющегося нормальным компонентом восстановленного куба, доказал образование промежуточных семихинонов, особенно при титровании в присутствии пиридина. В отсутствие пиридина об образовании семихинона свидетельствует изменение цвета, особенно резко выраженное для 2,3,7,8-добензопирен-1,6-хинона (Индантренового золотисто-желтого GK), где хинол чисто красного цвета, конечный хинон — золотисто-желтый, а промежуточный продукт, семихинон, — синий. Полярграфическое исследование антрахинонов показало, что образование семихинона часто обнаруживается отдельными волнами или формой волны.<sup>40</sup> Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы незамещенных карбоциклических хинонов связаны с резонансной энергией хинона и соответствующего гидрохинона. Михаэлис<sup>41</sup> показал, что ионы семихинонов, например I, образующихся на той стадии, когда половина duroхинона восстановлена в duroгидрохинон, могут оказаться довольно устойчивыми. Семихиноны обычно устойчивы только в щелочном растворе, где ион стабилизирован резонансом между эквивалентными структурами I и II.\*



Если кубовый краситель с двумя антрахиноновыми системами в молекуле, например, дифталоилкарбазол, Индантреновый желтый FFRK, перевести в куб, то семихинон будет обладать повышенной стабильностью, так как очевидно, что структура иона семихинона, подобная III, может резонировать с тремя эквивалентными структурами, в которых неподеленный электрон находится у одного из трех других атомов кислорода, в дополнение к резонансу с менее стабильными структурами, в которых неподеленный электрон находится у атома углерода. Два других типа семихинонов (IV и V) могут

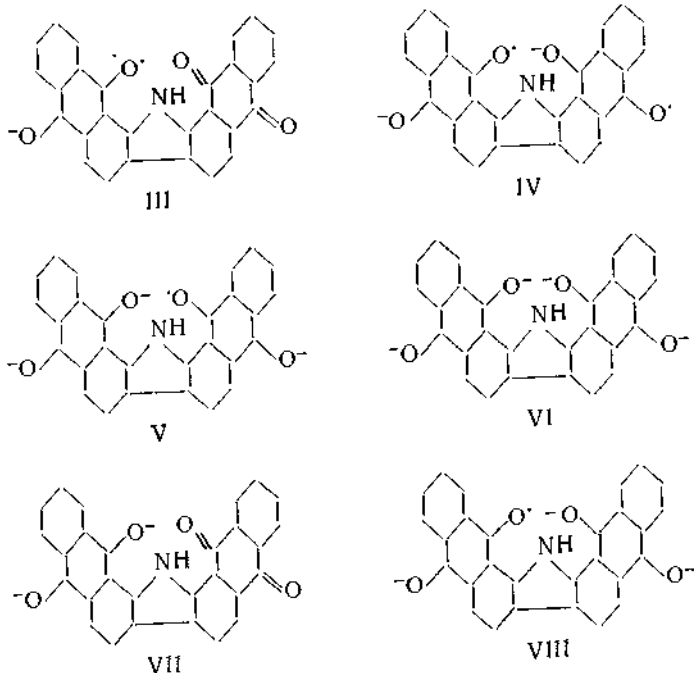
<sup>39</sup> Geake, Trans. Faraday Soc. 34, 1395 (1938); 37, 68 (1941); Appleton, Geake, *ibid.* 37, 45, 60 (1941).

<sup>40</sup> Furman, Stone, JACS 70, 3055 (1948).

<sup>41</sup> Michaelis, Chem. Revs. 16, 243 (1935); Michaelis и др., JACS 60, 1678 (1938).

\* [Стабилизация семихинона в щелочном растворе может быть объяснена делокализацией заряда. — Прим. редактора.]

также образоваться до достижения конечной стадии восстановления в ион тетрагидропроизводного (VI). Ион, образующийся при протекании первой половины реакции получения дихинона или на стадии дигидропроизводного, должен быть относительно более стабильным, чем семихиноны III и V, так как он стабилизирован резонансом между семихинонными структурами IV и VIII и хиноно-гидрохиноновой структурой VII, в которой все электроны спарены.



Из индантрона, который будет рассмотрен ниже, в нормальных условиях приготовления куба образуются только дигидропроизводные, соответствующие иону VII. Из работы Джика вытекает важное следствие, а именно, что семихиноны образуются также при восстановлении дихинона и при окислении лейкопроизводных; как процесс восстановления, так и процесс окисления протекает в четыре стадии, соответствующие вступлению в реакцию 1, 2, 3 или 4 атомов кислорода хинонных групп. Джик изучал окислительно-восстановительную реакцию кубовых красителей в концентрированной серной кислоте и высказал предположение, что обратимое окисление обычно приводит к образованию продуктов, являющихся резонансными гибридами структур, в которых у различных пар атомов углерода не хватает двух электронов.

## ПРИМЕНЕНИЕ АНТРАХИНОНОВЫХ КУБОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

**Применение для хлопка.** Красители применяются для крашения хлопка и других целлюлозных волокон из щелочного гидросульфитного куба.<sup>42</sup> В зависимости от количества этих реагентов, а также температуры образования куба и крашения, протекают различные процессы; кроме того, к красителям, имеющим относительно малое сродство к волокну и плохо выбирающимся из красильной ванны, приходится добавлять поваренную или глауберову соль. Так, например, фирма IG различает следующие методы крашения: IN, IW и IK (Индантреновый обычный, горячий и холодный) (см. табл. I), различающиеся по количеству добавляемого едкого натра и соли, а также по длительности и температуре крашения.<sup>43</sup> Более простой классификацией методов крашения является крашение в крепкой или слабой щелочи; и действительно, концентрация щелочи, вероятно, является наиболее существенным фактором, так как влияет на белковые волокна и на скорость абсорбции красителя.<sup>44</sup>

Количество красителя в процентах (приведенное в табл. I) показывает вес пасты красителя нормальной концентрации на 100 фунтов (45,36 кг) пряжи. В табл. I приведены рецепты крашения в открытых барках, модуль раствора в которых равен 1:20; для аппаратного крашения, в котором модуль обычно равен 1:10, количество едкого натра и гидросульфита должно быть увеличено примерно на 50%. Ткань обычно красят в джигерах; для этого требуются большие количества гидросульфита и едкого натра, чем для крашения волокна, так как пропитанная ткань несколько раз подвергается окислению воздухом.<sup>45</sup> Классификация и цифровые данные, приведенные в табл. I, служат общими указаниями, а фактически применяемые условия должны изменяться в соответствии с предъявляемыми требованиями. Пасты непосредственно кубуют, а порошки должны быть до восстановления затерты в пасту с ализариновым маслом или другими смачивающими веществами и эмульгаторами. Восстановление красителя может проводиться во всем объеме воды, применяемом в красильной ванне; более удобным способом, особенно для некоторых красителей, является приготовление

<sup>42</sup> Комиссия общества Society of Dyers and Colourists сделала недавно сообщение о красящих свойствах кубовых красителей и описала способы определения миграции и выравнивающей способности (см. гл. XLII); J. Soc. Dyers and Colourists 66, 505 (1950).

<sup>43</sup> См. также Müller, Mellind Textilberichte 28, 933, 136, 273 (1947).

<sup>44</sup> Fox, J. Soc. Dyers Colourists 65, 508 (1949), недавно провел сопоставление красящей способности и прочности антрахиноновых кубовых красителей с их структурой. Он рассмотрел также склонность кубов к чрезмерно далеко идущему восстановлению, гидролизу, дегалондированию и молекулярной перегруппировке.

<sup>45</sup> Новый непрерывный процесс крашения заключается в пропуске ткани через красильную ванну и расплавленный металл при 95—105°; при этом избыток красильной ванны отжимается и достигается равномерная пропитка; Boardman, J. Soc. Dyers Colourists 66, 397 (1950).

ТАБЛИЦА 1

## Рецептура крашения кубовыми антрахиноновыми красителями

Метод крашения	IN	IW	IK
Раствор едкого натра 32,5%-ный, пинты на 100 галлонов (л/100 л)	8—13 (1,1—1,8)	3,25—6,5 (0,45—0,9)	2,5—5 (0,35—0,7)
Гидросульфит, фунты на 100 галлонов (кг/100 л)	При крашении с применением красителя		
	а) 1—2,5%	1—2	(0,12—0,2)
	б) 2,5—5%	2—2,5	(0,24—0,3)
	в) 5—10%	2,5—3	(0,3—0,36)
	г) 10—20%	3—4	(0,36—0,48)
	д) более 20%	4—6	(0,48—0,72)
Поваренная соль, фунты на 100 галлонов (кг/100 л)	Нет	а) 5 (0,6) б) 10 (1 л) в) 15 (1,8) г) 20 (2,4) д) 25 (3,0)	На 50% больше, чем для метода IW
Температура крашения, °С	50—60	45—50	18—25
Длительность крашения, мин.	20—45	30—60	30—60

концентрированного или «основного куба» и добавление его в два приема к красильной ванне, которую предварительно укрепляют или обескислороживают добавлением небольшого количества гидросульфита и едкого натра. Периодически проверяют наличие необходимого избытка гидросульфита и едкого натра; в противном случае выпадает нерастворимый исходный краситель. Некоторые антрахиноновые красители (например, некоторые фиолетовые, зеленые и вообще типа IN), отличающиеся очень высокой субстантивностью, могут слишком быстро извлекаться волокном с образованием неровных выкрасок. В таком случае процесс крашения должен регулироваться добавлением концентрированного куба в несколько приемов, увеличением модуля жидкости, понижением температуры крашения и добавлением замедлителей, например клея, сульфитных щелоков от производства целлюлозы или специальных веществ, рекомендуемых изготовителями красителей.

Для крашения в светлые тона по этому методу необходим исключительно тщательный контроль процесса крашения. После пропитывания лейкосоединение окисляют в нерастворимый краситель, для чего пряжу извлекают из ванны, выжимают ее и окисляют на воздухе. При механическом крашении окисление может быть ускорено обработкой раствором, содержащим 0,05% бихромата калия и 0,1—0,2% серной кислоты, или 0,2—0,3%-ным раствором пербората натрия. Выкрашенный материал затем промывают, обрабатывают разбавленной кислотой, снова промывают и наконец мылуют кипячением с 0,2%-ным раствором мыла в течение 30 мин. При крашении

красителями, ослабляющими целлюлозу при экспозиции на свету,<sup>46</sup> промылованный материал необходимо тщательно прополоскать, так как щелочность способствует разрушающему действию.

Рентгенограммы целлюлозы, окрашенной рядом кубовых красителей, показали, что красители можно разбить на три группы, в зависимости от того, остаются ли они аморфными, кристаллизуются ли при последующей обработке кипящим раствором мыла или кристаллизуются просто при окислении.<sup>47</sup> Оказалось, что к последней группе можно отнести только индиго. Индантрон относится к первой группе, так как остается аморфным даже после мыловки. Большинство антрахиноноидных кубовых красителей причисляют ко второй группе, так как они аморфны на волокне после адсорбции и окисления, но образуют кристаллы при последующей обработке.<sup>48</sup> Примером может служить Индантронный ярко-алый RK; при последующей обработке оттенок его на целлюлозе сильно сдвигается от желтого к красному и рентгенограмма показывает, что цвет меняется в результате кристаллизации красителя, которая может произойти при простом погружении в холодную воду на несколько часов.

Для крашения в составные цвета лучше смешивать красители одного и того же класса, но это не следует рассматривать как нерушимый закон. Классификация красителей обычно показывает, в каких условиях применения достигаются наилучшие результаты, однако может оказаться, что краситель, обычно применяемый в одном процессе крашения, бывает вполне пригодным и для другого процесса крашения.

В ряду антрахиноновых кубовых красителей имеется широкая гамма оттенков. По яркости большинство из этих красителей несколько уступает индигоидным и значительно уступает азоидным красителям, но для многих целей из-за сочности оттенка им отдается предпочтение. Среди антрахиноноидов имеется много синих, зеленых, коричневых, черных красителей и красителей цвета хаки. Они красят в красивые цвета бордо и красные цвета, но их красящая способность ниже, чем у азоидных красителей, и для получения сочных тонов требуется применять относительно большие количества красителя. Существенным недостатком большинства желтых и оранжевых кубовых красителей антрахинонового ряда является их свойство ускорять разрушающее действие света и отбеливающих веществ (например, гипохлорита) на целлюлозу.<sup>46</sup> Поэтому такие красители непригодны для крашения занавесей и других материалов, которые должны подвергаться действию света в течение долгого времени. При окислении на волокне лейкосоединения в кубовый краситель под действием воздуха или других окислителей может произойти сильное разрушение целлюлозы. Это, правда, относится

<sup>46</sup> См. гл. XL.<sup>47</sup> Valko, JACS 63, 1433 (1941).<sup>48</sup> См. также Beaп, Rowe, J. Soc. Dyers Colourists 45, 67 (1929).

в основном к кубовым красителям, обладающим фотохимической активностью, однако любой антрахиноноидный кубовый краситель может проявить это неприятное свойство при оптимальных рН и окислительно-восстановительном потенциале. Если применяется окислитель, а не кислород воздуха, то стадию окисления в процессе кубового крашения следует проводить очень осторожно. Ослабление волокна может происходить также при отбеливании гипохлоритом или перекисью водорода пряжи, окрашенной желтыми или оранжевыми красителями. Однако в результате исследовательских работ класс кубовых красителей непрерывно расширяется, пробелы в цветовой гамме заполняются, и вводятся красители, свободные от недостатков, присущих старым красителям этого ряда.

Для крашения целлюлозных тканей, которые должны удовлетворять жестким требованиям к прочностям, наиболее пригодны антрахиноновые кубовые красители. Средняя прочность к свету антрахиноновых кубовых красителей, имеющих в продаже, равна 7; прочность к стирке и хлору 4—5, прочность к кипячению с содой 3—4. Смеси красителей должны быть тщательно подобраны, так как прочности смесей (например, к свету) иногда бывают ниже прочностей любого индивидуального красителя, входящего в состав смеси. Антрахиноноиды особенно пригодны для крашения пряжи, в частности для пестроткани, которая затем подвергается отбелке в куске, хотя при бучении необходимо принимать предосторожности для предотвращения маркости окраски или «належки» красителя при комбинированном действии горячей щелочи и восстановителей, которые могут присутствовать в шликте (или образовываться из нее) и других веществах ткани. Поэтому применяют приблизительно 0,5—1%-ные растворы соды при 55—60° и иногда добавляют окислитель, например натриевую соль *m*-нитробензолсульфокислоты.

Многие кубовые красители изменяют цвет при утюжке и при обрызгивании водой. Это изменение обратимо, и первоначальная окраска обычно восстанавливается. Так, например, некоторые дибензантроны и изодибензантроны краснеют или желтеют при смачивании окрашенного материала, но после сушки первоначальный цвет восстанавливается. Энергичная мыловка окрашенного материала, которая удаляет поверхностный слой красителя и способствует кристаллизации красителя внутри волокна, снижает влияние смачивания водой и утюжки. Изменение цвета некоторых кубовых и азоидных красителей при смачивании водой и при влажном или сухом нагревании приписывали гидратации и дегидратации, изменению состояния агрегации пигмента и окислению.<sup>49</sup>

**Суспензионное крашение.** Для крашения плотных хлопчатобумажных тканей из круто крученной пряжи и для крашения льняных тканей, с трудом поддающихся пропитке, с успехом применяется «процесс суспензионного крашения». Тщательно промытую ткань пропитывают на плюсовке водной суспензией невосстановленного кубового красителя. Суспензию готовят из пасты или порошка красителя тонкого помола с помощью смачивающих веществ и защитных коллоидов, например высокосульфатированных и сульфированных масел.<sup>50</sup> Затем оплюсованную ткань обрабатывают в джигерах или непрерывнодействующих проявляющих машинах<sup>51</sup> гидросульфитом и раствором едкого натра, промывают холодной водой, обрабатывают раствором пербората до полного окисления куба и наконец мылуют. Метод суспензионного крашения получает все большее распространение и применяется не только для хлопчатобумажных и технических тканей, для которых первоначально он был разработан, но для более широкого ассортимента. Фирма du Pont применяет «непрерывный процесс суспензионно-запарного крашения», при котором ткань, оплюсованную пигментом, сушат в токе теплого воздуха, обрабатывают раствором гидросульфита и едкого натра при температуре ниже 38° (добавляя поваренную соль и натриевую соль формальдегидсульфоксилата для предотвращения миграции красителя в жидкость и для того, чтобы восстановление продолжалось после израсходования гидросульфита) и пропускают при температуре около 101° через запарную камеру, из которой удален воздух.<sup>52</sup> При этой обработке, очень непродолжительной (менее одной минуты), одновременно происходит восстановление красителя в лейкосоединение и быстрое и равномерное проникновение его в волокно, разбухшее под действием пара. Окисление и мыловка проводятся затем обычным способом. Для крашения тканей из хлопка и вискозы фирма ICI предлагает добавлять к содержащей пигмент плюсовочной жидкости камедь трагазол (камедь турецких рожков, скоагулированную щелочью); камедь предотвращает переход красителя в восстановительную ванну и преимущественное окрашивание вискозы.

**Процесс крашения по лейкокислотному методу.** Недавним и важным открытием фирмы IG является процесс лейкокислотного крашения, при котором кубовый краситель восстанавливают, как обычно, гидросульфитом и каустической содой, но при высокой концентрации, и лейкораствор подкисляют уксусной кислотой в присутствии таких диспергаторов, как сетамол WS, игепон или диспер-

<sup>50</sup> Исследование по сольватации и ее зависимости от стабильности суспензий кубовых красителей и их миграций, см. Graham, Benning, J. Phys. and Colloid. Chem. 53, 846 (1949).

<sup>51</sup> Williams, Am. Dyestuff Report. 36, 256 (1947); см. также Womble, am. pat. 2396908.

<sup>52</sup> Newman, Am. Dyestuff Repr. 34, 99 (1945); Vieira and du Pont, am. pat. 2415379; Stott, Shimp, am. pat. 2487197.

<sup>49</sup> См. также Kornreich, J. Soc. Dyers Colourists 62, 318 (1946); 58, 177 (1942).



сол АС.<sup>53-55</sup> Лейкопроизводное или кислый куб, полученный таким способом в высокодисперсном состоянии, наносят на пряжу и ткани погружением в куб или плюсованием; дальнейшая обработка ведется так же, как в процессе суспензионного крашения. По сути дела основной принцип суспензионного крашения и крашения по лейкокислотному методу одинаков. Подобно невосстановленному нерастворимому красителю и в отличие от растворимой щелочной соли кубового красителя лейкокислотный куб сам по себе практически не имеет сродства к целлюлозе; это отсутствие субстантивности является большим преимуществом во многих случаях, например при крашении вискозы в виде бесконечной нити или в виде штапельного волокна, а также тканей из хлопка и вискозы. Это обеспечивает однородную пропитку, и равномерное окрашивание завершается переводом красителя в растворимое состояние в стенках волокна и последующим окислением. Процесс лейкокислотного крашения, применимый ко многим, но не ко всем кубовым красителям, одобрен комитетом ААТСС.<sup>56</sup>

**Вискоза и ацетилцеллюлоза.** Антрахиноновые кубовые красители пригодны для крашения как вискозы, так и хлопка; однако при крашении вискозы необходимо применять обычные меры предосторожности, требующиеся для этого волокна. Щелочные соли лейкопроизводных адсорбируются почти мгновенно, после чего наступает вторая стадия относительно медленной диффузии в глубь волокна. Способность кубового красителя давать ровные окраски, зависящая от скорости выщирания и диффузии, должна сравниваться в определенных условиях, например «пробой емкости».<sup>57,58</sup> Принцип испытания заключается в следующем: в красильную ванну последовательно с интервалом в 10 секунд или в 1 минуту вносят два мотка пряжи или два кусочка ткани и определяют время, необходимое для получения одинаковой окраски на двух образцах. Процесс холодного крашения (ИК) не применим для вискозы. Сильно щелочными красителями красят при 35—60°, медленно повышая температуру; многие слабо щелочные красители дают хорошие результаты, если вести крашение при температуре выше 80°.

Смешанные ткани из хлопка или вискозы с ацетилцеллюлозой можно красить кубовыми красителями, добавляя в красильную ванну β-нафтол для того, чтобы предотвратить омыление ацетилцеллюлозы; в этих условиях ацетилцеллюлоза не окрашивается и может быть окрашена позже диспергированным красителем. Для крашения ацетатного шелка кубовыми красителями можно приме-

нить также методы, являющиеся видоизменением метода суспензионного крашения. Так, ацетатный шелк можно пропитать дисперсией кубового красителя, восстановить краситель в лейкосоединение гидросульфитом и углекислым натрием и окислить его.<sup>59</sup> Осадки, образующиеся при добавлении этанола к водному раствору лейкосоединения кубового красителя, пригодны для крашения ацетилцеллюлозы.<sup>60</sup>

Для крашения вискозы в массе можно использовать принцип суспензионного крашения.<sup>61</sup> Водную суспензию невосстановленного красителя заставляют циркулировать через массу вискозы и постепенным добавлением поваренной соли осуществляют осаждение красителя на поверхности и внутри волокна, после чего краситель восстанавливают циркулирующим раствором гидросульфита и едкого натра. Подходящим окислителем для получения мягких тонов является гипохлорит натрия, но можно использовать и другие обычные методы. Этот процесс может быть применен также и для крашения хлопка в кипах.<sup>62</sup>

**Ситцепечатание.** В течение долгого времени применение антрахиноновых кубовых красителей в ситцепечатании было затруднено; медленное восстановление и слабое пропитывание во время созревания приводило к недостаточной пестроте печати. Эта проблема в настоящее время в основном решена в результате тщательного изучения поведения каждого красителя на различных стадиях процесса печатания и подбора подходящих красителей. Физическое состояние красителя играет важную роль в печати, и красочные предприятия выпускают специальные марки красителей для печати (например, красители Супрафикс, IG). Образование куба можно ускорить не только энергичным диспергированием, но и введением катализаторов восстановления, например антрахинона или оксиантрахинонов. Основным процессом ситцепечатания является изготовление печатной пасты загущением ее декстрином, глицерином, поташом, формальдегидсульфоксилатом натрия и таким веществом, как натриевая соль N-бензилсульфанилата, которое улучшает растворимость и способствует чистоте печати. После печати ткань сушат и подвергают вызреванию в зрельнике в течение нескольких минут. Окисление осуществляют пропуском через раствор бихромата, после чего материал мывают при кипении. В процессе предварительного восстановления, который сокращает время вызревания, пасту красителя, загущенную декстрином и глицерином, смешивают с поташом (или едким натром, щелочность которого позже снижают добавлением бикарбоната) и гидросульфитом. (Недостаток этого метода заключается в том, что печатная паста плохо

<sup>53</sup> BIOS Misc. 20.

<sup>54</sup> FIAT 644; BIOS 1773.

<sup>55</sup> Hennessey, Am. Dyestuff Repr. 36, 775 (1947); Mueller, ibid. 39, 113 (1939); Marney and ICI, англ. пат. 634973.

<sup>56</sup> Gilchrist, Am. Dyestuff Repr. 36, 142 (1947).

<sup>57</sup> Boulton, Morton, J. Soc. Dyers Colourists 55, 481 (1939).

<sup>58</sup> Burgess, J. Soc. Dyers Colourists 62, 41 (1946).

<sup>59</sup> British Celanese, англ. пат. 578212.

<sup>60</sup> British Celanese, англ. пат. 592778.

<sup>61</sup> Cox, J. Soc. Dyers Colourists 62, 44 (1946); Abbott, Cox and ICI, англ. пат. 593008.

<sup>62</sup> Richardson, Wiltshire, J. Soc. Dyers Colourists 63, 224 (1947).

выдерживает хранение и должна применяться немедленно после ее изготовления.) Смесь нагревают примерно при 50°, до завершения восстановления, затем охлаждают, смешивают с формальдегид-сульфоксидом натрия, доводят до требуемого объема, добавляя загустку, и печатают. В процессе с применением коллоидного резина, рекомендуемого для световой печати и для печатания материалов, которые после печати должны храниться в течение некоторого времени до запарки, загусткой служит Коллоидный резин DK (IG) — частично метилированная целлюлоза, растворимая в холодной и нерастворимая в кипящей воде и в холодной или горячей водной щелочи. В результате этого отпечаток на ткани не имеет склонности к растеканию или размазыванию во время последующего плюсования в щелочном гидросульфитном растворе и влажного запаривания. По общеизвестному британскому способу ткань печатают пастой, содержащей невосстановленный кубовый краситель и загустку — камедь турецких рожков, сушат, плюсуют раствором, содержащим щелочь и формальдегид-сульфоксид натрия, сушат и подвергают вызреванию, как обычно.

Наличие одной хиноидной системы в молекуле красителя, по-видимому, улучшает его печатные свойства; хорошо печатающиеся кубовые красители легко образуют также хорошие серноокислые эфиры лейкосоединения.<sup>63</sup>

Так как присутствующий в печатной пасте кубового красителя щелочной восстановитель разлагает азоидные красители, то кубовые красители применяют для получения цветных вытравок по грунту азоидного красителя.

Резервы под кубовое крашение или печать можно получить, разрушая восстановитель, необходимый для кубования, и применяя последующую фиксацию или не допуская пропитку ткани восстановленным кубовым красителем. Для этой цели подходящим реагентом является *m*-нитробензолсульфокислота (слабый окислитель) в сочетании с магниевыми или цинковыми солями, которые образуют пленку гидроокисей при взаимодействии со щелочью. Для механического резервирования перед крашением на ткани печатают рисунок несмачивающимися водой восками или смолами; этот метод применяется в старом способе «баттикового крашения».

Стабильность антрахиноновых кубовых красителей к окислителям и явно выраженная субстантивность лейкосоединений по отношению к целлюлозе затрудняют вытравку по грунтам из кубовых красителей. Однако с ограниченным числом кубовых красителей можно получить довольно хорошие результаты, применяя обесцвечивающие пасты, содержащие формальдегидсульфоксид, едкий натр, окись цинка и четвертичную аммониевую соль типа Лейкотроп W (IG), Метабол WS (ICI). Чистую белую вытравку можно получить, если вести вызревание при температуре около 102°, доба-

влять силикат натрия (жидкое стекло) в ванну для мыловки и, наконец, отбеливать гидросульфитом.

**Обесцвечивание кубовых красителей.** Очевидно, что кубовый краситель трудно удалить с волокна. Однако с введением в настоящее время специальных веществ, ограничивающих реабсорбцию лейкосоединений волокном, удается достичь удовлетворительного обесцвечивания. Для этого окрашенное волокно кипятят с раствором гидросульфита и едкого натра в присутствии таких вспомогательных веществ, как Перегал O (IG) (Дисперсол VL, ICI), являющийся продуктом конденсации жирного спирта с окисью этилена, Албатекс PO (Cb), представляющий собой бензимидазолсульфонат, Лейкотроп W (IG) — хлористый фенилбензилдиметиламмоний или Лиссоламин V (ICI) — четвертичная аммонийная соль типа бромистого цетилпиридиния (или триметилцетиламмония).

**Шерсть, шелк и нейлон.** Для крашения шерсти и шелка обычно предпочитают применять не антрахиноновые, а индигоидные и тиоиндигоидные кубовые красители, но при надлежащем регулировании щелочности красильной ванны и температуры крашения протеиновые волокна можно окрашивать и антрахиноновыми кубовыми красителями. Для этой цели применяют красители типа IK, требующие относительно низкой концентрации щелочи для кубования и крашения. Кубование проводят с минимальным количеством едкого натра, и если при доливке ванны требуется введение дополнительного количества щелочи, то добавляют кальцинированную соду, аммиак или тринатрийфосфат. При использовании некоторых красителей едкий натр может быть заменен слабыми щелочами, особенно тринатрийфосфатом. Серноокислый или хлористый аммоний применяют для лучшего выбора красителя из раствора и для регулирования pH. Удивительно отношение нейлона к кубовым красителям. Обычно сродство кубовых красителей к нейлону мало, а светопрочность окрасок (которые на хлопке исключительно прочны) почти так же мала, как у основных красителей. Это странное явление до сих пор не получило удовлетворительного объяснения.<sup>64</sup>

Светопрочность окрасок или печати кубовыми красителями или солями лейкоэфиров на нейлоне значительно улучшается после запарки в течение 40 минут под давлением в 3 атмосферы, обычного проявления и мыловки.<sup>65</sup> Дополнительная обработка фенолами или фенольными кислотами, не вызывающими набухания волокна, увеличивает светопрочность кубовых красителей на нейлоне.<sup>66</sup>

**Применение для нетекстильных материалов.** Прочность кубовых красителей к щелочам делает их пригодными для крашения бумажной массы (например, бумаги для обертки мыла и для обоев),

<sup>64</sup> Cp. Rose, Am. Dyestuff Repr., 31, 294 (1912).

<sup>65</sup> Durand, Huguenin, англ. пат. 693151.

<sup>66</sup> Butterworth, Crossland, англ. пат. 632083.



клеевой краски и цемента.<sup>67</sup> Бумажную массу можно красить такими же способами, как хлопок.<sup>68</sup> Вследствие высокой светопрочности и большой стабильности антрахиноновых кубовых красителей, они представляют интерес как пигменты; однако их применение ограничено из-за высокой стоимости и относительно небольшой красящей способности большинства из них. Они могут применяться для крашения пластических масс (в том числе и резины), так как противостоят действию температуры, при которой производится формование, и химикатам, употребляемым при вулканизации.<sup>69</sup> Кубовые красители, изготовлявшиеся сначала для крашения и печати текстильных материалов, а также специально для использования в качестве пигментов, применяются теперь и для подвешивания красок, лаков, эмалей и тому подобных материалов. Кубовые красители, предназначенные к использованию в качестве пигментов, должны выпускаться в специальном физическом состоянии, обеспечивающем максимальную кроющую способность или колористическую ценность; они должны смешиваться с носителями и наполнителями, не должны бронзировать и не должны обладать иными нежелательными свойствами. Кубовые красители могут быть применены для получения фотографических отпечатков на ткани, для чего ткань последовательно плюсоют диспергированным кубовым красителем и раствором железоаммонийных солей лимонной кислоты. Если высушенную ткань экспонировать на свету под негативом, то окисная железная соль на участках, подвергшихся действию света, восстанавливается в закисную соль. Закисная железная соль кубует краситель, благодаря чему происходит крашение и после окисления на ткани получается окрашенный позитив.<sup>70</sup>

<sup>67</sup> Forster, Kudva, Venkataraman, J. Indian Chem. Soc., Ind. Ed. 6, 119 (1943).

<sup>68</sup> Lips, Paper Trade J. 118, № 13, 31 (1944).

<sup>69</sup> См. Black, Ind. Eng. Chem. 32, 1304 (1940).

<sup>70</sup> Bleachers Association, англ. пат. 597982

## Глава XXXI

### АНТРАХИНОНОВЫЕ КУБОВЫЕ КРАСИТЕЛИ— ПРОИЗВОДНЫЕ АНТРАХИНОНА

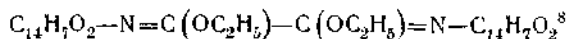
#### АЦИЛАМИНОАНТРАХИНОНЫ

Среди антрахиноновых кубовых красителей ациламиноантрахиноны отличаются простотой строения и методов получения. Аминоантрахиноны способны к кубованию, но щелочные соли лейкосоединений не обладают сродством к хлопку. Дейне (1909) наблюдал, что бензоилирование 1-аминоантрахинонов оказывает замечательное действие — переводит их в кубовые красители, пригодные для практического крашения. Очень важно, чтобы одна или более ациламиногрупп занимали  $\alpha$ -положение в антрахиноновом ядре; в то время как  $\alpha$ -бензоиламиноантрахинон является желтым кубовым красителем (Алголевый желтый WG) (By; CI 1126),  $\beta$ -изомер не обладает красящей способностью.<sup>1</sup> Ди- $\beta$ -антрахинонилмочевина поступала раньше в продажу под названием Гелиндоновый желтый 3GN (Шмидт и Кренцлейн, 1909) (MLB; CI 1138) (Алголевый желтый 4GK; ST 1250); теперь она больше не производится. В течение некоторого времени смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -производных антрахинона, получаемая конденсацией  $\beta$ -аминоантрахинона с эквивалентным количеством фосгена и последующей конденсацией двух молей образовавшегося карбамилхлорида с одним молем смеси 1,5- и 1,8-диаминоантрахинона, выпускалась на рынок под названием Гелиндоновый коричневый 3GN (Шмидт и Кренцлейн, 1909) (MLB; CI 1148). Ацилирование алифатическими монокарбоновыми кислотами не обеспечивает необходимой интенсивности цвета и субстантивности, но этого можно достигнуть, если два моля аминокантрахинона, предпочтительно монобензоилдиамина, соединить взаимодействием с фосгеном или алифатической дикарбоновой кислотой. Алголевый желтый WG больше не употребляется в промышленности ввиду малой его прочности и относительно низкой красящей способности. Практически ценными красителями являются производные диамино- и триаминоантрахинонов или продукты конденсации 1-аминоантрахинона с ароматическими дикарбоновыми кислотами. В случае более сложных производных антрахинона, например пиримидантронов, достаточно бывает введения одной бензоиламиногруппы. Кроме того, введение бензоиламиногруппы является простым и удобным методом для изменения оттенков и улучшения красящих способностей антрахиноновых кубовых красителей других типов.

<sup>1</sup> См. гл. XLI.

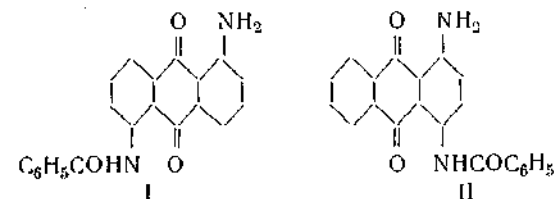
Ациламиноантрахиноны желтого, оранжевого, красного и фиолетового цвета; среди них нет синих, зеленых и черных красителей. Красные красители этой группы обладают низкой красящей способностью, а некоторые желтые и оранжевые красители сильно снижают прочность волокна.<sup>2</sup> Эти красители применяют главным образом для холодного крашения или крашения методом ИК, так как в этих условиях достигаются оптимальные результаты; имеется небольшая опасность гидролиза ациламиногруппы в условиях горячего крашения, которое иногда предлагается. Красители растворяют в щелочном растворе гидросульфита при 20—25°, применяя относительно небольшое количество едкого натра, и добавляют соль для полного выбирания красителя из ванны. Кубы обычно бледно-красного, красно-коричневого и красно-фиолетового цвета, а в серной кислоте эти красители дают бледно-желтое, оранжевое или красно-коричневое окрашивание. Эгализирующие свойства этих красителей хороши. За исключением фиолетовых красителей, содержащих в молекуле гидроксильные группы, обычно прочности этих красителей к мокрым обработкам и хлору так же высоки, как и у других антрахиноновых красителей. Светопрочность большинства желтых красителей этой группы мала (4—5) в сравнении с характерной для всего класса антрахиноновых кубовых красителей исключительной светопрочностью, но светопрочность красных и фиолетовых красителей находится на должном уровне.

**Получение.** Обычно в промышленности ациламиноантрахиноны получают обработкой амина хлорангидридом кислоты в кипящем нитробензоле или в *o*-дихлорбензоле в течение нескольких часов.<sup>3-6</sup> По охлаждении краситель выделяют и промывают растворителем. Большинство ациламиноантрахинонов может быть легко получено этим простым способом, однако в патентной литературе предложен ряд его видоизменений. Могут применяться вещества, связывающие кислоту, например плавный ацетат натрия. Хлорангидрид кислоты может быть получен непосредственно в процессе реакции, для чего берут кислоту и пятихлористый фосфор; таким способом осуществлен синтез антрахинониламидов алифатических двусловных кислот. Предложено<sup>7</sup> нагревать аминокантрахиноны с эфиром или амидом кислоты; при нагревании  $\alpha$ -аминоантрахинона с этиловым эфиром щавелевой кислоты образуется красный краситель, имеющий, вероятно, структуру



Другой метод заключается в конденсации галоидантрахинона с амидом кислоты в присутствии медного катализатора и ацетата

натрия;<sup>9</sup> чистый  $\alpha$ -бензоиламиноантрахинон получают нагреванием  $\alpha$ -хлорантрахинона с равным по весу количеством бензамида в присутствии углекислого калия и бромистой меди.<sup>10</sup> Высокомолекулярные кубовые красители, с аминогруппами в молекуле, труднорастворимые в органических растворителях, бензоилируют перемешиванием с хлористым бензоилом при температуре около 100°, добавляя небольшое количество концентрированной серной кислоты. При ацилировании лейкосоединений аминокантрахинона в нитробензоле одновременно может происходить окисление лейкосоединения в краситель.<sup>11</sup> Лейко-1-амино-4-ациламиноантрахиноны могут быть получены обработкой стабильного лейко-1,4-диаминоантрахинона хлорангидридами кислот в условиях, предотвращающих окисление в кетоформу, например конденсацией смеси *o*-дихлорбензола и пиперидина при 25°; при последующем нагревании в нитробензоле до 130° происходит окисление в антрахинон.<sup>12</sup> Для непосредственного получения чистых моноацилпроизводных из диаминоантрахинонов реакцию надо вести в определенных условиях.<sup>13</sup> Для частичного бензоилирования 1,5-диаминоантрахинона его нагревают в нитробензоле при 150—155° в течение 3 часов с хлористым бензоилом (1,6 моля) и углекислым натрием; при этом образуются 1-амино-5-бензоиламиноантрахинон (I) и 1,5-добензоиламиноантрахинон в соотношении 3:2. По охлаждению до 120° фильтруют и из фильтра выделяют более растворимое моноацилпроизводное.<sup>14</sup> 1-Амино-4-бензоиламиноантрахинон (II) можно получить с 90%-ным выходом



нагреванием лейко-1,4-диаминоантрахинона с нитробензолом и небольшим количеством пиперидина при 150° с последующим охлаждением до 15° и перемешиванием с хлористым бензоилом (2 моля) и раствором углекислого натрия. Смесь фильтруют и осадок обрабатывают соляной кислотой для удаления непрореагировавшего диамина. Моноацилпроизводные диаминов получают также из

<sup>9</sup> Bayer, герм. пат. 216772; Ciba, швейц. пат. 251643; 257292.

<sup>10</sup> Buchbaum and du Pont, ам. пат. 2346726.

<sup>11</sup> British Dyestuffs, Shepherdson, Tatum, Banbury, герм. пат. 484357.

<sup>12</sup> du Pont, англ. пат. 571154.

<sup>13</sup> IG, герм. пат. 462053; 522787; англ. пат. 276692.

<sup>14</sup> BIOS 1484

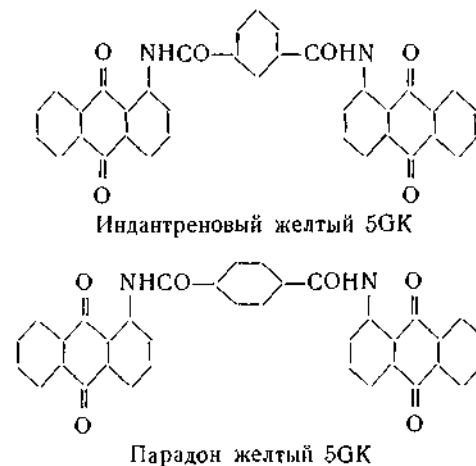
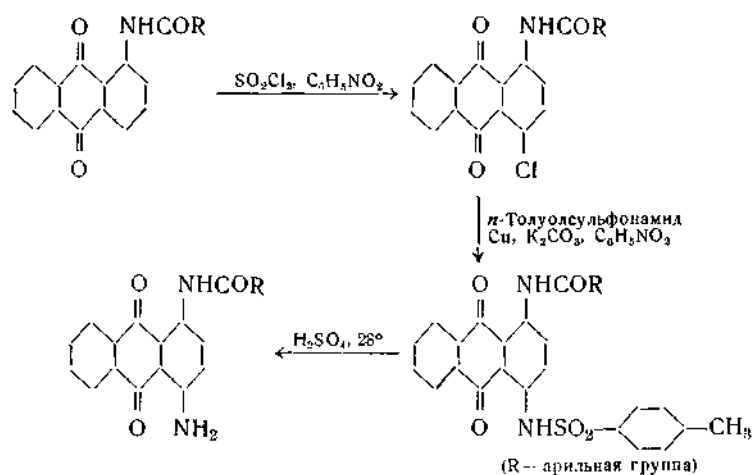
<sup>2</sup> См. гл. XL.

<sup>3-6</sup> Методы, применяемые фирмой IG, описаны в: <sup>3</sup> BIOS 987, <sup>4</sup> BIOS 1493; <sup>5</sup> BIOS Misc. Report 20 и <sup>6</sup> FIAT 1313 II.

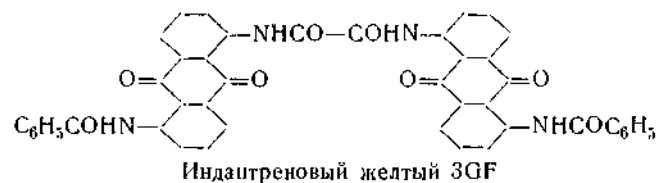
<sup>7</sup> IG, герм. пат. 210019; 212436; 216980.

<sup>8</sup> IG, герм. пат. 270579; см. также Billimoria, инд. пат. 31437.

диароилпроизводных частичным гидролизом олеумом<sup>15</sup> и из 1-ароил-аминоантрахинонов с помощью следующих реакций:<sup>16</sup>



они представляют ценность, так как являются единственными чисто желтыми красителями среди ациламиноантрахинонов; остальные желтые красители имеют красный оттенок.<sup>21</sup> 1,5-Дибензоиламиноантрахинон (Нелтинг и Вортманн, 1906; CI 1132) (Алголевый желтый R; Индантреновый желтый GK; Каледоновый желтый 3G) в настоящее время мало применяется. Индантреновый желтый 3GF (ST Erg. II 1217 b),<sup>4</sup> красящий из серо-зеленого куба в красновато-желтые тона, представляет интерес как ацилированный одновременно ароматической и алифатической кислотой.



Его получают конденсацией соединения I с оксалилхлоридом.<sup>22</sup> Торговый образец красителя несколько краснее, чем чистое соединение того же строения, так как в нем содержится примесь 1,8-изомера.<sup>23</sup> Конденсацией двух молей соединения I с одним молем терефталевой кислоты получают Каледоновый желтый 4G, не ослабляющий прочности волокна при инсоляции.<sup>2</sup> Интересным производным соединения I является также Индантреновый желтый GGF,<sup>3</sup> полученный конденсацией двух молей соединения I с одним молем

<sup>21</sup> При введении N, N-диметилсульфонамидных групп в положение 6,6' молекулы Парадон желтого 5GK образуется краситель, окрашивающий хлопок в чистые и прочие желтые тона: Ciba, швейц. пат. 260308.

<sup>22</sup> IG, герм. пат. 448286.

<sup>23</sup> Hefti, Helv. Chim. Acta 14, 1404 (1931).

**Строение и цвет.** Общим методом определения строения ациламиноантрахинонов является гидролитическое расщепление серной кислотой<sup>17</sup> или 20%-ным спиртовым раствором едкого кали,<sup>18</sup> с последующей идентификацией амина и кислоты.

В то время как 1-бензоиламиноантрахинон вышел из употребления, 1-салициламиноантрахинон (Гелио прочный желтый 6GL (By; CI 1127) применяется в ограниченном количестве в качестве пигмента. Продукт конденсации  $\alpha$ -аминоантрахинона с дифенил-4-карбоновой кислотой (Индантреновый желтый By; CI 1609) был выпущен фирмой IG для использования в производстве растворимого кубового красителя Антразола или Индигозола желтого V.<sup>4</sup> Продуктом конденсации двух молей  $\alpha$ -аминоантрахинона с янтарной кислотой является краситель Алголевый желтый 3G (Фишер, 1908) (By; CI 1139), вышедший из употребления; однако замена алифатической кислоты изофталевой и терефталевой кислотами позволила получить два вполне пригодных красителя: Индантреновый желтый 5GK (ST Erg. II 1217a)<sup>19</sup> и Парадон желтый 5GK (LBH);<sup>20</sup>

<sup>15</sup> Ильинский, Заикин, Анилино-красочная промышленность 2, № 10, 24 (1932).

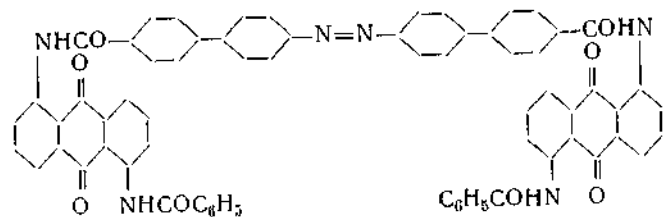
<sup>16</sup> Ср. Loveluck, Thomas and ICI, англ. пат. 375848.

<sup>17</sup> Ильинский, Заикин, ЖОХ 4, 1294 (1934).

<sup>18</sup> Sunthakar, Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci 25A, 467 (1947); 32A, 240 (1950).

<sup>19</sup> Fierz-David, Künstliche organische Farbstoffe, Ergänzungsband, Berlin, 1935.

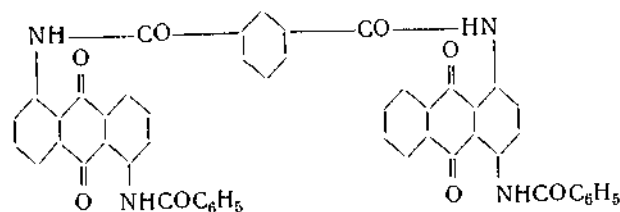
<sup>20</sup> Fraser-Thomson, Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 4-th Ed., t. I, стр. 402, London.



Индантреновый желтый GGF

4-азодифенил-4',4''-дикарбоновой кислоты (образующейся при восстановлении 4-нитродифенил-4'-карбоновой кислоты глюкозой и едким натром); сочные окраски этим красителем более прочны к свету (6—7), чем окраски другими ациламиноантрахинонами, но он мало применяется из-за высокой стоимости. Интересной особенностью Индантренового желтого GGF является стабильность азогруппы, которая при 60° не затрагивается гидросульфитом и щелочью.

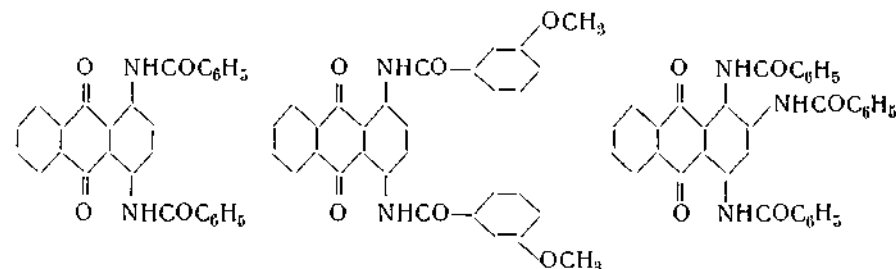
Индантреновый оранжевый GG, являющийся производным 1,5- и 1,4-диаминоантрахинона, обладает превосходной прочностью ко всем воздействиям (к свету 7—8, кипячению с содой 4—5, хлору 5) и не ослабляет прочности волокна при инсоляции; его получают конденсацией изофталевой кислоты с одним молем соединения I и одним молем соединения II<sup>69</sup>



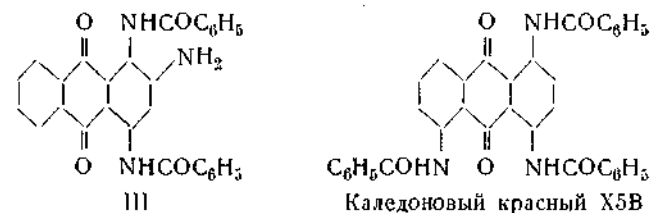
Индантреновый оранжевый GG

Ценный краситель Индантреновый красный 5GK (Дейне, 1909; CI 1131) (Каледоновый красный 5G), обладающий отличной прочностью к свету (7—8) и очень хорошей прочностью к хлору (4), является 1,4-добензоиламиноантрахиноном. В результате изучения продуктов конденсации большого числа хлорангидридов кислот с обычными аминоантрахинонами, фирма IG установила, что *m*-замещенные бензоилхлориды, в частности хлорангидриды *m*-метоксибензойной, изофталевой и тримезиновой кислоты, образуют ценные красители как по оттенку, так и по прочности.<sup>3</sup> Индантреновый красный BK является *m*-метоксибензоильным аналогом Индантренового красного 5GK. В литературе упоминается *n*-аминобензоильный аналог Индантренового красного 5GK под названием Индантреновый коричневый G (ST 1219); однако сомнительно, чтобы этот диамин когда-либо поступал в продажу. Последующие марки Индантрено-

вого коричневого G представляют собой смесь Индантренового коричневого R (CI 1151) и Индантренового оливкового R или 3G. При введении бензоиламиногруппы в положение 2 молекулы Индантренового красного 5GK получается краситель Индантреновый оранжевый RRR (CI 1136) (Алголевый ярко-оранжевый FR),<sup>24</sup> при этом наблюдается гипсохромный эффект.

Индантреновый  
красный 5GKИндантреновый  
красный BKИндантреновый  
оранжевый RRR

Индантреновый оранжевый RRR получают нитрованием и восстановлением 1,4-добензоиламиноантрахинона и бензоилированием образовавшегося 2-аминосоединения (III); соединение III представляет также интерес как промежуточное соединение, из которого получают производное имидазола, Индантреновый оранжевый FFRK. При введении третьей бензоиламиногруппы в положение 5 молекулы 1,4-добензоиламиноантрахинона, цвет углубляется в сторону красного с значительно более синим оттенком (Алголевый бордо 2B; Каледоновый красный X5B).<sup>20</sup> Ярко-красный краситель исключительно высокой прочности получают мононитрованием 1,4-бисфтал-имидаантрахинона не менее чем на 80%, гидролизом *N*-фталойльных групп, восстановлением нитрогруппы и бензоилированием.<sup>25</sup> Красители типа IV дают яркие окраски цвета бордо с «замечательной прочностью к свету и мокрым обработкам».<sup>26</sup>



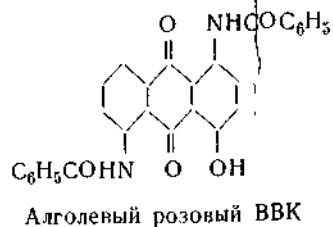
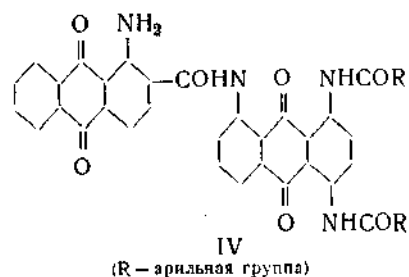
III

Каледоновый красный X5B

<sup>24</sup> В источнике, приведенном в ссылке <sup>20</sup>, Индантреновый оранжевый RRR описывается как производное имидазола.

<sup>25</sup> ICI, англ. пат. 365565.

<sup>26</sup> Irving, Livingston and ICI, ам. пат. 2447981.



Введение гидроксильных и метоксильных групп в антрахиноновое ядро 1-бензоламиноантрахинона оказывает сильно выраженное батохромное действие: так, 4-оксисоединение является красителем Алголевым розовым R (Ву; CI 1128), который применяется также и в качестве пигмента (Гелио прочный розовый RL); 4-метоксисоединение — Алголевым алым G (Ву; CI 1129) и 4,5,8-триоксисоединение — Алголевым фиолетовым В (Ву; CI 1130).

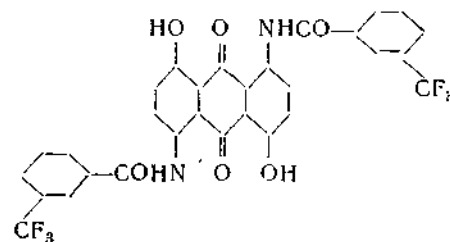
Введение гидроксильной группы в положение 4 молекулы Индантренового желтого GK приводит к образованию красного красителя Алголевого ярко-красного 2В (Ву; CI 1133) (Алголевый розовый ВВК; Каледоновый красный FF). При введении еще одной гидроксильной группы в положение 8 образуется фиолетовый краситель; замена бензойной кислоты на анисовую улучшает оттенок и прочность этих красителей. Таким путем получены два ценных красителя: Индантреновый ярко-фиолетовый RK (Томашевский, 1908) (Ву; CI 1135), являющийся дианизоильным производным 4,8-диаминоантрафурина, и Индантреновый ярко-фиолетовый ВВК,<sup>4</sup> являющийся сложным красителем, полученным конденсацией этого диамина (1 моль) с анисилхлоридом (1,25 моля) и бензоилхлоридом (1,12 моля). По прочности к стирке и хлору (3—4) эти красители уступают другим антрахиноновым кубовым красителям, однако они обладают превосходной прочностью к свету (7 и 7—8); понижение прочности к щелочи связано с наличием гидроксильной группы. Недавно фирма IG выпустила краситель Индантреновый ярко-фиолетовый F3RK. По данным этой фирмы он особенно пригоден для крашения смешанных тканей из хлопка и вискозы и превосходит по прочности к стирке Индантреновый ярко-фио-



летовый RK.<sup>27</sup> По патентным данным 1,4,5-трибензоламино-8-окси-

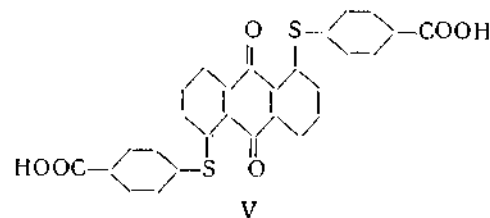
<sup>27</sup> FIAT 1313, III.

антрахинон, в молекуле которого имеется только одна гидроксильная группа, является прочным синим красителем.<sup>28</sup>



В патентной литературе предложено несколько сот кислот в дополнение к примененным для производства красителей, уже выпускаемых в продажу. При ацилировании 1-аминоантрахинона *o*- или *n*-крезотиновой кислотой образуются продукты, которые красят шерсть из слабощелочного куба в очень прочные зеленовато-желтые цвета.<sup>29</sup> 1,5-Ди-*n*-хлорбензоиламиноантрахинон дает при 40—50° сочные и прочные оттенки.<sup>30</sup> Из нафталин-2,6- и 2,7-дикарбоновых кислот образуются красители, которые красят в яркие желто-красные и красно-коричневые тона очень хорошей прочности, Двусосновые кислоты, например дифенилметандикарбоновая кислота, дифенил-*n,n'*-дикарбоновая кислота и их галоидопроизводные, сконденсированные с  $\alpha$ -аминоантрахиноном и его продуктами замещения, образуют прочные желтые, оранжевые и красные красители.<sup>31</sup> При конденсации соединения I с флуорантендикарбоновой кислотой образуется желтый краситель.<sup>32</sup>

Конденсацией аминокантрахинонов с 4,4'-дикарбоксидифениловым эфиром, дифенилдисульфиддикарбоновой кислотой и кислотами, аналогичными соединению V,<sup>33</sup> синтезированы желтые и оранжевые



красители. Эти красители, особенно производные фталоилдифенилдисульфида, обладают превосходными прочностями. Яркие алые и

<sup>28</sup> Ciba, англ. пат. 459770.

<sup>29</sup> IG, англ. пат. 442949.

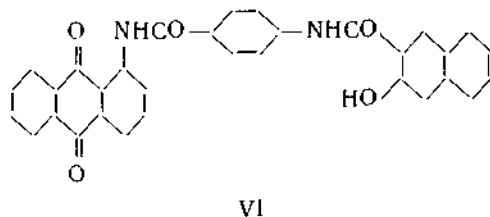
<sup>30</sup> Sutter, Kern and Ciba, ам. пат. 2420453; англ. пат. 604916.

<sup>31</sup> IG, англ. пат. 339267; герм. пат. 562916.

<sup>32</sup> Ciba, швейц. пат. 219414; см. также швейц. пат. 224880-7.

<sup>33</sup> IG, герм. пат. 566169.

красные кубовые красители хорошей прочности, в частности прочные к бучению, образуются при введении в молекулу 1,4-диаминоантрахинона двух различных алкан- или фенилалкансульфонилбензоильных групп.<sup>34</sup> Ацильные остатки могут содержать сульфамидные группы.<sup>35</sup> Кубовые красители ряда антрамида, карбазола и других пригодны для печати, если в их молекулах имеются бензоил-амидные группы или бензольное кольцо, замещенное алкильной, арилсульфоксидной или сульфоновой группой.<sup>36</sup> Производные 2-окси-3-нафтойной кислоты представляют интерес как кубовые красители, способные сочетаться с солями диазония.<sup>37</sup> Так, например, соединение VI красит как кубовый краситель в яркий лимонно-жел-



тый цвет, который может быть изменен обработкой окрашенного волокна солями диазония.

Антрахиноноиламидоантрахиноны образуют самостоятельную группу соединений, в которых оба компонента являются производными антрахинона, в результате чего они легко образуют куб и имеют, вероятно, повышенное сродство к целлюлозе; однако ни один краситель этого типа, повидному, не производится. Продукты конденсации 2-хлорантрахинон-6-карбоновой кислоты и аминокантрахинонов являются оранжевыми и красными красителями, обладающими высокой красящей способностью и прочностью; красители, содержащие третий антрахиноновый остаток в молекуле, можно получить конденсацией с  $\alpha$ -аминоантрахиноном; таким образом эти красители также принадлежат к ряду антрамида.<sup>38</sup> Чистый красный кубовый краситель был получен действием аммиака на продукт конденсации  $\alpha$ -аминоантрахинона и хлорангирида 1-хлорантрахинон-2-карбоновой кислоты.<sup>39</sup> Красители от красного до фиолетового цвета образуются при действии двух молей 1-нитро-, amino- или хлорантрахинон-2-карбоновой кислоты на 4,8-диамино-1-ароил-

<sup>34</sup> Irving, Livingston and ICI, англ. пат. 568933; см. также Ciba, ам. пат. 2439626; англ. пат. 605701; швейц. пат. 239953; 242510—1.

<sup>35</sup> Ciba, англ. пат. 605466; 635924; 636691; см. также швейц. пат. 252533; 257942—51.

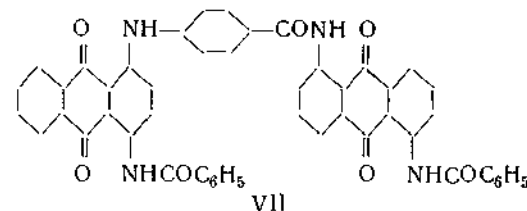
<sup>36</sup> Ciba, англ. пат. 580642.

<sup>37</sup> Bhat, Gavankar, Venkataraman, J. Indian Chem. Soc. Ind. Ed. 5, 171 (1942); см. также Jusa, Riesz, Monatsh. 58, 137 (1931).

<sup>38</sup> Deinet and du Pont, ам. пат. 2181048.

<sup>39</sup> Rollett, Monatsh. 46, 131 (1925).

аминоантрахинон.<sup>40</sup> Этот ряд красителей был расширен применением конденсации 1-аминоантрахинон-2-карбоновой кислоты и ее функциональных производных с 1-амино-4-, 5- и 8-ариламиноантрахинонами; при этом образуются красители, красящие в глубокие и прочные красновато-фиолетовые тона.<sup>41</sup> Красные и красно-коричневые красители образуются при конденсации 1-амино-4-бензоиламиноантрахинона или 1,4-диаминоантрахинона с 1,4-диароиламиноантрахинон-6-карбоновой кислотой.<sup>42</sup> Оливковые, коричневые, серые и темно-зеленые красители получают конденсацией 1-бензоиламино-4-*n*-карбоксианилиноантрахинонов или их производных, пригодных для употребления в качестве кубовых красителей, с первичными аминокантрахинонами или их производными, способными образовать куб;<sup>43</sup> примером может служить соединение VII,<sup>44</sup> являющееся оливковым красителем.



Описан ряд кубовых красителей, синтезированных конденсацией антрахинон-2,6-дикарбоновой кислоты с двумя молями амина, способного образовать куб.<sup>45</sup> Необычным промежуточным продуктом является 1-амино-3-бензоилантрахинон, который образует с хлорангидридом терефталевой кислоты зеленовато-желтый, а с хлорангидридом циануровой кислоты красновато-желтый краситель.<sup>46</sup>

В патентной литературе описаны карбоновые кислоты, получаемые из гетероциклических соединений как способных, так и неспособных к образованию куба. Фуриольные производные<sup>47</sup> образуют красители от желтого до желто-коричневого блеклого цвета, применение азот- и серусодержащих гетероциклических кислот значительно увеличивает красящую способность. Упоминаются также продукты конденсации бензотиазол-2-карбоновой кислоты, хиолин-карбоновых кислот,<sup>48</sup> дифениленоксидикарбоновых кислот и

<sup>40</sup> Livingston and ICI, англ. пат. 631213.

<sup>41</sup> IG and Honold, герм. пат. 648770; см. также Ciba, швейц. пат. 253257; 258772—5; 261068.

<sup>42</sup> Graham and du Pont, ам. пат. 2179552.

<sup>43</sup> Sandoz, англ. пат. 561420.

<sup>44</sup> Peter and Sandoz, ам. пат. 2374891.

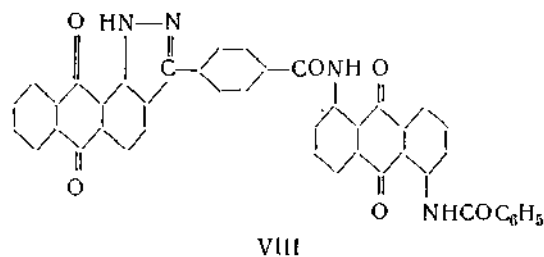
<sup>45</sup> Ciba, англ. пат. 585874; см. также швейц. пат. 247603—612; 259729; ам. пат. 2459941.

<sup>46</sup> Ciba, англ. пат. 517434.

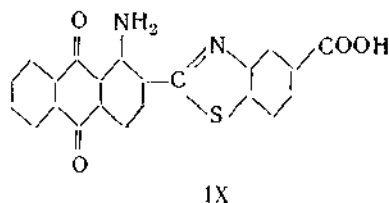
<sup>47</sup> Wilder, J. Colo. Wyo. Acad. Sci. 1, № 3, 23 (1931).

<sup>48</sup> IG, герм. пат. 602336; 606461; 579325.

N-этилкарбазолдикарбоновых кислот.<sup>49</sup> Соединение VIII является



очень прочным желтым красителем, который может применяться в процессе крашения IN; однако высокая стоимость этого красителя исключает возможность практического его использования.<sup>3</sup> Антрахинонилбензотиазолкарбоновые кислоты, например соединение IX,



образуют красители красивого цвета бордо,<sup>50</sup> а ярко-желтые красители получают конденсацией 1,9-тиофантрон-3-карбоновой кислоты с α-аминоантрахиноном или монобензоилдиаминоантрахинонами.<sup>51</sup> Фирма Сiba исследовала сложные соединения, получаемые ацилированием любого аминсоединения, способного давать куб, некубующей гетероциклической дикарбоновой кислотой. Описано получение производных тиантрена, тиоксантона, фенокстина и дибензо-*n*-диоксина, содержащих способные кубоваться антрахиноновые, дибензантроновые, пирантроновые и т. п. радикалы.<sup>52</sup> Красные и фиолетовые красители получают ацилированием аминоантрахинонов или их производных 1-амино-4- или 5-карбоксиянилино-1-(N)-9-антрапиридонами.<sup>53</sup> Красные и оранжевые кубовые красители очень хороших прочностей получены конденсацией гетероциклической кислоты, подобной 1,9,5,10-антрадинизотиазол-3,8-дикарбоновой кислоты (X) с аминоантрахинонами.<sup>54</sup>

<sup>49</sup> Honold and IG, герм. пат. 555182.

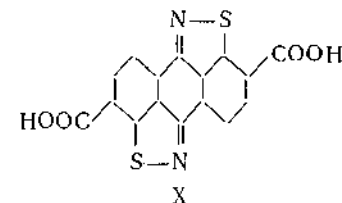
<sup>50</sup> IG, Zerweck, Honold, герм. пат. 618811; 619403.

<sup>51</sup> Stillmar and du Pont, ам. пат. 2233496.

<sup>52</sup> Ciba, англ. пат. 555055; швейц. пат. 236231; 238627—36; 240129; 243008.

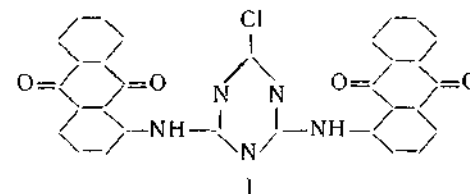
<sup>53</sup> Sandoz, англ. пат. 560131.

<sup>54</sup> Ciba, англ. пат. 580681; Holbro, Kern, Suter and Ciba, ам. пат. 2408259; см. также швейц. пат. 244838.



### ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

В гл. XVI описаны красители, в которых две или три аминоазо-компоненты соединены при помощи конденсации с цианурхлоридом. Аналогичная конденсация аминоантрахинонов с цианурхлоридом использована для более важной цели, а именно, для нового метода ацилирования, с помощью которого аминоантрахинон превращают в кубовый краситель.<sup>55</sup> В то время как цианурирование водорастворимых азокрасителей протекает в водном растворе, аминоантрахиноны конденсируются в подходящем для этой цели растворителе. В ранних патентах в качестве растворителя был предложен нитробензол, а в качестве катализатора хлористая медь; однако значительно лучшим растворителем для цианурирования аминоантрахинонов является фенол. Фирц-Давид и Маттер<sup>56</sup> осуществили синтез диаптрахинонильного соединения I, окрашивающего в такие же



тона как Цибаноновый желтый 2GR и Индантреновый желтый 3GF, но, применяя нитробензол или тетралин как растворители и хлористую медь, им не удалось провести конденсации с третьей молекулой аминоантрахинона. Триантрахинонильное соединение легко образуется с прекрасными выходами в кипящем феноле;<sup>57</sup> в патенте фирмы IG<sup>58</sup> предлагается применять ароматические окиссоединения и указывается, что предпочтительной температурой является 80—150°. Два желтых красителя, образующиеся при конденсации

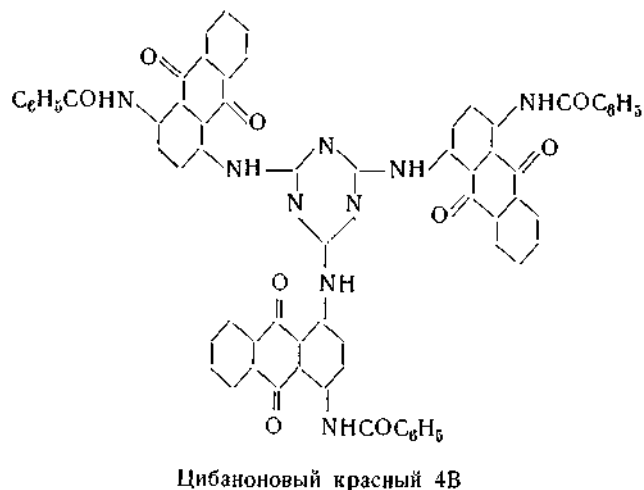
<sup>55</sup> Ciba, швейц. пат. 97059; 100397—401; 101405; 104011—4; 104713; 108210—16; 108856—7; 112533—7; 114834; 116076—7; герм. пат. 390201; 399485; англ. пат. 205525; 223911; 231688; 234086; 237872; IG, герм. пат. 590163; IG, англ. пат. 350375.

<sup>56</sup> J. Soc. Dyers Colourists 53, 434 (1937).

<sup>57</sup> Talavadekar, Неопубликованная работа.

<sup>58</sup> Англ. пат. 375056.

двух или трех молекул самого  $\alpha$ -аминоантрахинона с одним молекул цианурхлорида не представляют никакой ценности, так как они сильно ослабляют прочность волокна при инсоляции.<sup>59, 2</sup> Примерами торговых марок красителей являются Цибаноновый оранжевый 6R, Цибаноновый красный G и Цибаноновый красный 4B.



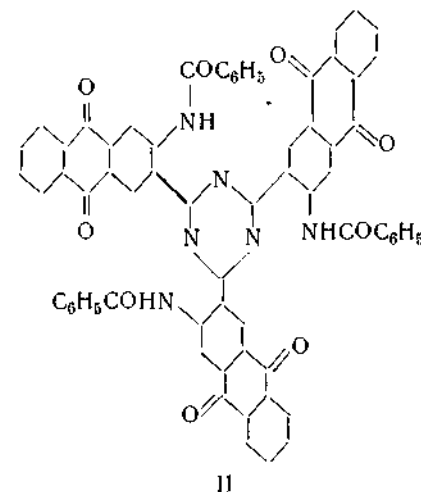
Цибаноновый красный 4B является продуктом конденсации цианурхлорида с тремя молекулами с 1-амино-4-бензоиламиноантрахинона.<sup>60</sup> Цибаноновый оранжевый 6R является аналогом Цибанонового красного 4B с метоксильными группами вместо бензоиламиногрупп. 1,4-Диаминоантрахинон дает при цианурировании красно-фиолетовый краситель, но если реакция протекает в присут-

<sup>59</sup> См. Lecher, Eberhart and American Cyanamid, ам. пат. 2479943.

<sup>60</sup> Jaуагагап, неопубликованная работа.

ствии меди, то образуется чисто красный краситель.<sup>20, 55</sup> Цианурирование 5-амино-1,4-дibenзоиламиноантрахинона приводит к образованию очень яркого синевато-красного красителя с хорошими красящими свойствами.<sup>61</sup>

Для получения кубовых красителей, в молекуле которых аминоантрахинон и триазин соединены через C—C связь, применяется полимеризация нитрила; таким способом из 2-бензоиламино-3-цианантрахинона получают оранжевый краситель II.<sup>20</sup>



### АНТРИМИДЫ

Наиболее простыми «антримидами» являются диантрахинонил-амины ( $C_{14}H_7O_2-NH-C_{14}H_7O_2$ ), получаемые конденсацией хлорантрахинона с аминоантрахиноном в обычных условиях проведения реакции Ульманна; из трех изомеров (1,1', 2,2' и 1,2') только последний или смесь изомеров обладает свойствами кубового красителя (Ислер, 1905), выпускаемого под названием Алголевыи оранжевый R (Индантреновый оранжевый 6RTK; CI 1137); этот краситель в настоящее время не применяется. Более ценные красители получают введением в молекулу диантрахинонилами́на бензоиламиногрупп и увеличением числа антрахиноновых остатков с образованием триантримидов. В то время как в промышленности красители большей частью являются смесью  $\alpha, \beta$ -соединений,  $\alpha, \alpha'$ -соединения представляют ценность как промежуточные продукты для получения антрахинонкарбазолов; некоторые из них являются одними из самых

<sup>61</sup> Irving, Livingston and ICI, англ. пат. 602975.



прочных красителей во всем ряду антрахиноновых кубовых красителей.

Введение антрахинониламиногруппы является методом изменения цвета антрахиноновых кубовых красителей других типов. Антримиды окрашивают в несколько тупые оранжевые, красные, бордо и серые тона, обладающие исключительной прочностью ко всем воздействиям (к свету 6—8; к другим воздействиям 4—5). Оранжевые красители ослабляют прочность волокна при инсоляции.<sup>2</sup> Для крашения этими красителями большей частью применяется процесс ИК; субстантивность и красящая способность этих красителей обычно не велика.

**Синтез.** Основным методом синтеза является взаимодействие соответствующих хлорсодержащих соединений с аминами в кипящем нитробензоле в присутствии углекислого натрия и меди в порошке. Могут добавляться и другие вещества, связывающие кислоту (например, плавящийся ацетат натрия) и соли меди (хлористая медь или сульфат меди), а в некоторых случаях в качестве растворителя вместо нитробензола могут применяться плавящийся нафталин или другие растворители. Длительность нагревания колеблется от нескольких часов до 48 часов в зависимости от сложности строения антримидов.

Местоположение аминогруппы и атома галоида оказывает большое влияние на легкость образования антримидов. Если аминогруппа и атом галоида находятся в  $\alpha$ -положении, то реакция протекает легко; например,  $\alpha$ -хлорантрахинон легко реагирует с  $\alpha$ -аминоантрахиноном, образуя 1,1'-диантримид. Если один из заместителей находится в  $\beta$ -положении, то реакция протекает значительно труднее; рекомендуется конденсировать  $\beta$ -галоидопроизводное с  $\alpha$ -амином. Если атом галоида и аминогруппа находятся в  $\beta$ -положении, то реакция идет с трудом и для получения хорошего выхода предпочтительно применять иодпроизводное.<sup>62</sup>

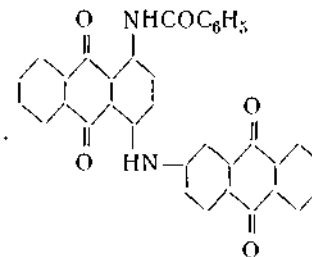
Типичным примером служит синтез пентаантримидов. 1,4,5,8-Тетрахлорантрахинон (80 кг),  $\alpha$ -аминоантрахинон (206 кг), кальцинированную соду (60 кг) и медь в порошке (2,7 кг) загружают в медный аппарат, куда залит нитробензол (1890 кг), и смесь энергично перемешивают при 205° в течение 36 часов. Реакцию считают законченной, когда остаток от спиртовой экстракции взятой пробы, предварительно промытый избытком лигроина, только слегка окрашивает раствор борной кислоты и уксусного ангидрида. Продукт реакции очищают экстракцией спиртом и отгонкой растворителя.<sup>4</sup>

После проведения реакции в кипящем нитробензоле или расплавленном нафталине некоторые антримиды можно очистить фильтрованием горячего раствора для удаления не вошедших в реакцию соединений. Ввиду токсичности нитробензола и воспламеняемости

нафталина при высоких температурах, нитробензолный или нафталиновый раствор перекачивают из реакционного аппарата на фильтрпресс при помощи азота: применяется фильтрпресс закрытого типа с вытяжкой, для того чтобы предохранить рабочих от вдыхания паров нитробензола, вызывающих цианоз. Можно осуществить синтез без применения растворителей; для этого хлорпроизводное (например, 1-бензоиламино-5-хлорантрахинон) и амин (например, 1-аминоантрахинон) нагревают с углекислым натрием и хлористой медью во вращающейся печи (шаровая или стержневая мельница) при 200—220° в течение нескольких часов до прекращения выделения воды и двуокиси углерода; выход антримидов 84—86%.<sup>63</sup>

Из других методов получения антримидов можно отметить конденсацию аминокантрахинонов с нитроантрахинонами в растворителе, например в *o*-дихлорбензоле, в присутствии безводного углекислого калия.<sup>64</sup> Антримиды образуются также при нагревании аминокантрахинонов с натриевыми солями антрахинонсульфокислот.<sup>65</sup> Новым методом синтеза  $\beta, \beta'$ -диантримидов является обработка хлористого антрахинондиазония аммиаком и нагревание продукта реакции с высококипящим растворителем в присутствии конденсирующего вещества или без него.<sup>66</sup> Для получения 4,4'-диамино-1,1'-диантримидов и его производных может быть использован обычный метод — добавление первичного амина к хинонимиду. Так же, как две молекулы анилина могут реагировать между собой в присутствии кислоты с образованием дифениламина,  $\alpha$ -амино- и  $\beta$ -аминоантрахинон могут конденсироваться с образованием антримидов в присутствии углекислого натрия и окиси меди.

**Строение и цвет.** Наиболее простой антримид, Индантреновый фиолетовый РК (Алголевый фиолетовый R), получают конденсацией 1-амино-4-бензоиламиноантрахинона с 2-хлорантрахиноном (ср. с CI 1144) в растворе нафталина при 205° (8 часов) в присутствии ацетата и карбоната натрия, порошка меди и ацетата меди.<sup>3</sup>



Индантреновый фиолетовый РК

<sup>63</sup> Tinker, Stallmann and du Pont, ам. пат. 2420022; англ. пат. 603495—6.

<sup>64</sup> MLB, герм. пат. 201327.

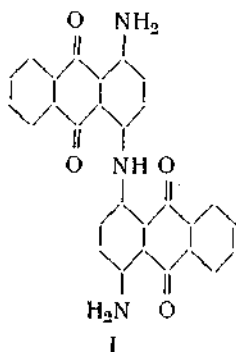
<sup>65</sup> MLB, герм. пат. 216083.

<sup>66</sup> MLB, герм. пат. 308666.

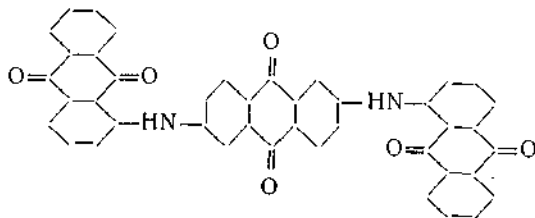
<sup>62</sup> Eckert, Steiner, Monatsh. 35, 1129 (1914).

При конденсации 2-хлорантрахинона с анилидом 1-аминоантрахинон-6-карбоновой кислоты образуется красно-коричневый краситель.<sup>67</sup> Конденсацией хлорангидрида 2-хлорантрахинон-6-карбоновой кислоты с 6-хлор-1-аминоантрахиноном получают желтый кубовый краситель, а при дальнейшей конденсации с 1-аминоантрахиноном—оранжево-красный краситель, в молекуле которого два 1,2'-диантримидных остатка соединены через карбоксиламидную группу.<sup>68</sup>

Нитрованием 1,1'-диантримида нитрующей смесью в присутствии борной кислоты при температуре около 25° получают 4,4'-динитро-соединение, из которого при восстановлении сернистым натрием и едким натром образуется диамин I. Дибензойное производное соединения I, выпускавшееся одно время под названием Алголевый серый В, в настоящее время применяется в качестве полупродукта для карбазолового красителя, Индантренового оливкового R.



Конденсацией двух молей 1-аминоантрахинона с одним молем 2,6- или 2,7-дихлорантрахинона получают соответственно два красителя: Индантреновый оранжевый 7RK (ранее Индантреновый красный G) (Излер и Качер, 1907) (BASF; CI 1140) и Индантреновый красный R (BASF; CI 1142).



Индантреновый оранжевый 7RK

Изомерный ему триантримид из 2-хлорантрахинона и 1,5-диаминоантрахинона как будто выпускался одно время под названием

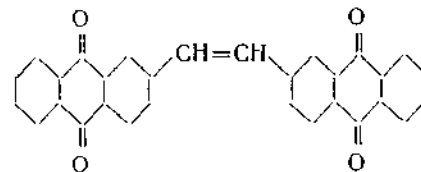
<sup>67</sup> Beard and du Pont, ам. пат. 2133072.

<sup>68</sup> Deinet and du Pont, ам. пат. 2129993.

Индантреновый бордо В (Индантреновый алый В; Антра алый RT; CI 1146); однако Индантреновый бордо В в номенклатуре фирмы IG имеет другую структуру (см. стр. 1028). Алголевый бордо RT (ST 1255; CI 1143) (ранее Индантреновый бордо В экстра) получают конденсацией 6-хлор-1-аминоантрахинона с 2,7-дихлорантрахиноном в нитробензольном растворе в присутствии углекислого натрия и окиси меди. Краситель цвета бордо с более синим оттенком, Алголевый бордо 3В (CI 1141), образуется при конденсации двух молей 1-амино-4-метоксиантрахинона с одним молем 2,6-дихлорантрахинона. Сначала предполагали, что Индантреновый серый К (CI 1145) является 4',4''-диамином, полученным нитрованием и восстановлением триантримида, образующегося из 1,5-диаминоантрахинона и 1-хлорантрахинона; недавно установлено, что этот краситель является продуктом взаимодействия 4,4'-бисбензоиламино-1,1'-диантримида с 96%-ной серной кислотой при 8°.<sup>69</sup> Индантреновый серый К не включен в последнюю цветовую карту Индантреновых красителей фирмы IG.

#### РАЗНЫЕ ПРОСТЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АНТРАХИНОНА

1,2-Бензантрахинон, полученный конденсацией нафталина и фталевого ангидрида в присутствии хлористого алюминия и циклизацией под действием серной кислоты, не обладает красящими свойствами, но его применяют как пигмент Сириус желтый G (Эльбс, 1886) (BASF; CI 1094). Антрафлавон (Излер, 1905) (BASF;

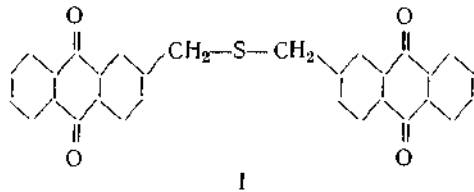


Антрафлавон

CI 1095) в настоящее время не применяется из-за малой прочности к свету (3—4) и ослабления прочности целлюлозного волокна при инсоляции; прежде этот краситель ценился за относительно прочные зеленые окраски, получаемые при его смешении с Индантреновым синим. Антрафлавон может быть получен сплавлением β-метилантрахинона с едким кали и спиртом при температуре около 170° или действием медного порошка на β-дихлорметилантрахинон в нитробензоле. Интересным методом синтеза является нагревание ди-β-антрахинонилдиметилсульфида (I) (легко образующегося при взаимодействии β-хлорметилантрахинона с сульфидом натрия) при температуре, превышающей его температуру плавления (249—250°); при

<sup>69</sup> Microfilm FD 2537/46.

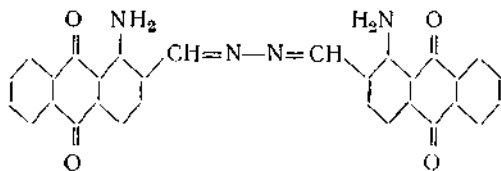
этом происходит отделение сероводорода и образуется Антрафла-  
вон. Протеканием такой реакции, повидимому, объясняется нали-  
чие примеси Антрафлавона в Цибановом желтом R, получаемом  
осернением  $\beta$ -метил- или  $\beta$ -хлорметилантрахинона.<sup>70</sup>



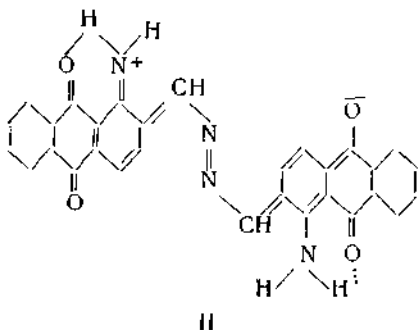
I

При действии первичных ароматических аминов на 1,1'-дихлор-  
2,2'-диантрахинонилэтилен образуются серые, фиолетовые, коричне-  
вые или красно-коричневые красители, прочные к хлору, стирке и  
каплям воды.<sup>71</sup>

Ранее предполагали, что Индантреновый бордо В (Излер и Ка-  
чер, 1906) (BASF; CI 1146) является триантримидом,<sup>20</sup> образу-  
ющимся при конденсации 2-хлорантрахинона с 1,5-диаминоантрахи-  
ноном, но сейчас доказано, что он представляет собой 1-аминоан-  
трахинон-2-альдазин.<sup>3, 18</sup> Цвет и стабильность этого соединения свя-  
заны с резонансом таких структур, как II.



Индантреновый бордо В



II

Он может быть синтезирован двумя способами.<sup>72, 73</sup> При нагре-  
вании 1-нитро-2-метилантрахинона с хлористым алюминием или при

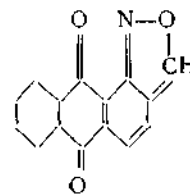
<sup>70</sup> См. гл. XXXVI.

<sup>71</sup> IG, герм. пат. Anm. J. 53676.

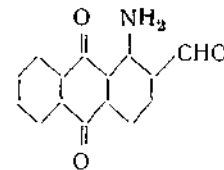
<sup>72</sup> Ruggli, Henzli, Helv. Chim. Acta 13, 409 (1930).

<sup>73</sup> Cassella, герм. пат. 343064; англ. пат. 148339; 346138; 357042; MLB, герм.  
пат. 360422; 364181; IG, герм. пат. 479350.

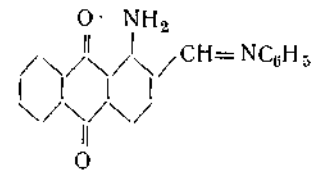
обработке хлорсульфоновой кислотой и 65%-ным олеумом при 0°  
образуется антрахинон-1,2-изоксазол (III); его не выделяют, а под-  
вергают непосредственно восстановительному гидролизу кипячением  
с разбавленной серной кислотой и сульфатом закисного железа. Про-  
дуктом этой реакции является 1-аминоантрахинон-2-альдегид (IV),



III



IV

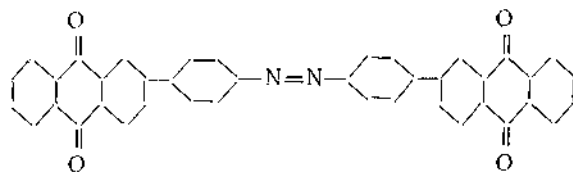


V

который конденсируют с гидразин-сульфатом в кипящем растворе  
сульфита натрия и получают краситель. Другой метод заключается  
в нагревании 1-амино-2-метилантрахинона с нитробензолом в при-  
сутствии безводного углекислого калия; кислотным гидролизом об-  
разовавшегося таким путем азометина (V) получают соединение IV.  
Индантреновый бордо В красит в алые тона из интенсивно олив-  
ково-зеленого куба; прочность к свету 6—7, к хлору 4. Этот краси-  
тель не изменяется при продолжительном кипячении с 20%-ным  
спиртовым раствором едкого кали и практически не затрагивается  
при кипячении в течение нескольких часов с концентрированной со-  
ляной кислотой; при кипячении с 65%-ной серной кислотой он  
гидролизуетсся с образованием соединения IV, а при нагревании  
с концентрированной серной кислотой при 160° превращается в  
1-аминоантрахинон-2-карбоновую кислоту. Интересным свойством  
Индантренового бордо В является его чувствительность к азотистой  
кислоте; при обработке красителя нитритом натрия в ледяной уксу-  
сной и серной кислоте при 0—5° происходит разрыв альдазиновой  
связи и диазотирование аминогрупп. В результате сочетания рас-  
твора диазония с  $\beta$ -нафтолом образуется азокраситель, идентичный  
с красителем, полученным из диазо-1-аминоантрахинон-2-альдегида.  
Попытки заменить диазогруппу гидроксильной группой или атомом  
хлора приводят к образованию 1-окси- или 1-хлорантрахинон-2-аль-  
дегида, а обработка раствора диазония щелочным раствором форм-  
альдегида приводит к образованию смеси антрахинон-2-карбинола  
и -2-карбоновой кислоты, что происходит также при протекании  
реакции Канницаро с антрахинон-2-альдегидом.

Из кислот, использованных для ацилирования аминоантрахино-  
нов, упомянута азобензол-4,4'-дикарбоновая кислота, причем под-  
черкивается устойчивость азо-связи к действию щелочного раствора  
гидросульфита, что позволяет применять получающиеся продукты  
реакции в качестве кубовых красителей. Так как эти красители

отличаются превосходной прочностью, то были изготовлены также азосоединения других типов. Азобензол-4,4'-дикарбоновая кислота реагирует с *o*-аминоокси- или *o*-аминомеркаптоантрахинонами с образованием оксазолов или тиазолов.<sup>74</sup> Аминоазосоединения ацилируют способными кубоваться карбоновыми кислотами; так, например, диаминоазобензол ацилируют хлорангидридом антрахинон-2-карбоновой кислоты.<sup>75</sup> Способы получения азокрасителей восстановлением ароматических нитросоединений или окислением первичных ариламинов были применены к антрахиноновым производным, например 2-*n*-нитрофенилантрахинон превращают в 4,4'-диантрахинонилазобензол (VI), являющийся желтым кубовым красителем.<sup>76</sup>

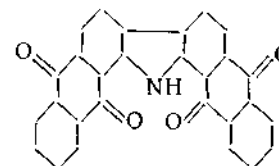


VI

### ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБАЗОЛА

Вслед за описанием антримидов логически следует описание антрахиноновых кубовых красителей с карбазольным ядром в молекуле, так как антримиды являются промежуточными продуктами, из которых карбазолы получают простой циклизацией. Эти производные карбазола являются эгализирующими красителями с превосходной прочностью ко всем воздействиям; к ним относятся некоторые наиболее широко применяемые антрахиноновые кубовые красители. Это красители желтого, оранжевого, хаки, коричневого и оливкового цвета.

Миг (1910) открыл, что если 1,1'-антримиды, которые сами по себе не представляют интереса или представляют незначительный интерес как красители, подвергнуть обработке хлористым алюминием или едким кали, то происходит замыкание кольца и образуются карбазолы, обладающие значительно лучшими красящими способностями и высокой прочностью.<sup>77</sup> Например из 1,1'-диантримиды, не представляющего никакой ценности как краситель, образуется яркий оранжево-желтый краситель, Индантреновый желтый FFRK.



Индантреновый желтый FFRK

Дикарбазолы (из триантримидов) и тетракарбазол (из пентантримидов), особенно последний, Индантреновый хаки GG, являются ценными красителями. Индантреновый хаки GG, красящий в зеленоватый цвет хаки исключительной прочности ко всем воздействиям, являлся одним из главнейших продуктов производства красочной промышленности в военное время, и в 1943 г. в США было изготовлено этого красителя более 4,5 млн. кг (12,5%-ной концентрации) на сумму свыше 11 000 000 долларов. С увеличением числа антрахиноновых остатков в молекуле антримидных и карбазольных красителей их прочность к кипячению со щелочью возрастает. При наличии только одного антрахинонового ядра в молекуле, как, например, у некоторых ациламиноантрахинонов или антрахинонакридионов, восстановление в растворимую лейкоформу, повидимому, легко протекает при бучении под действием щелочи и восстановителей, например продуктов гидролиза крахмала. Если молекула красителя построена из нескольких антрахиноновых ядер, то дополнительные хинонные группы оказывают окисляющее действие, препятствуют восстановлению и тем самым и переходу красителя в куб.

Большим шагом вперед явилось наблюдение, что антримиды с бензоиламиногруппами в положении 4 или 5 относительно аминогруппы циклизуются значительно легче, чем исходные антримиды,— для этого достаточно перемешивания с концентрированной серной кислотой; при этом образуются более яркие красители с лучшими красящими способностями. Механизм реакций, протекающих при обработке полиантримиды серной кислотой, хлористым алюминием или едким кали и последующем воздействии окислителя, например гипохлорита натрия, что необходимо для получения чистого тона, — полностью не выяснен. Структуры, предложенные для некоторых красителей этой группы, правдоподобны, но окончательно еще не доказаны, так как возможен частичный гидролиз бензамидных групп,<sup>78</sup> вследствие чего происходят не все циклизации, необходимые для образования соответствующих поликарбазолов.<sup>79</sup> Индантреновому коричневому R (CI 1151) и аналогичным красителям одно время приписывалось акридиновое строение, но в настоящее время их считают карбазолами.

<sup>74</sup> IG, англ. пат. 487380.

<sup>75</sup> IG, франц. пат. 826768.

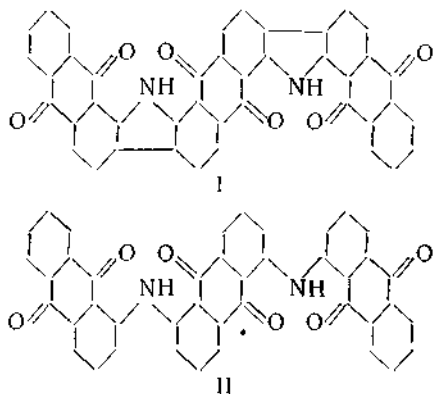
<sup>76</sup> IG, англ. пат. 502149; 503556.

<sup>77</sup> MLB, герм. пат. 240080; Mieg and IG, герм. пат. 151495; 464292; 470550; Ва и т а п п and IG, герм. пат. 513227.

<sup>78</sup> Ва и т а п п and IG, герм. пат. 491428.

<sup>79</sup> В то время как при сплавлении с хлористым алюминием 1,1',5,1''-триантримид образует желтый краситель, со спиртовым раствором KOH получается оливковый краситель; Ку и л л а п п, англ. пат. 591979.

**Синтез.** Общим способом<sup>4</sup> перевода незамещенных антримидов в карбазолы (например, 1,1'-диантримида в Индантреновый желтый FFRK; пентантримида в Индантреновый хаки GG) является нагревание смеси антримида (4 ч.) и хлористого алюминия (8 ч.) до температуры около 160°, добавление хлористого натрия (1 ч.) и дальнейшее нагревание до затвердевания плава. Затем температуру повышают до тех пор, пока смесь не станет жидкой; для различных антримидов эта температура колеблется от 150 до 250°; на этой стадии реакция экзотермична и протекает быстро, — на ее завершение требуется несколько минут. Плавы выливают в воду или разбавленную соляную кислоту, кипятят, фильтруют и промывают. Для получения красителя должного оттенка, образующиеся при этой реакции побочные продукты удаляют энергичным окислением при помощи бихромата и разбавленной серной кислоты или щелочного раствора гипохлорита. Так, например, для синтеза Индантренового желтого FFRK сырую пасту смешивают с раствором едкого натра и обрабатывают гипохлоритом (10—12% активного хлора) при 80—85° до тех пор, пока проба на хлор не перестанет исчезать в течение четырех часов. Процесс длится около 20 часов, после чего краситель отфильтровывают и подвергают вторичному окислению; для этого его размешивают с водой и нитробензолом, а затем обрабатывают попеременно гипохлоритом и перманганатом до тех пор, пока визуальное испытание не покажет, что оттенок красителя соответствует оттенку типового образца. Оранжевый дикарбазол (I), полученный циклизацией 1,1',5,1"-триантримида (II) под действием

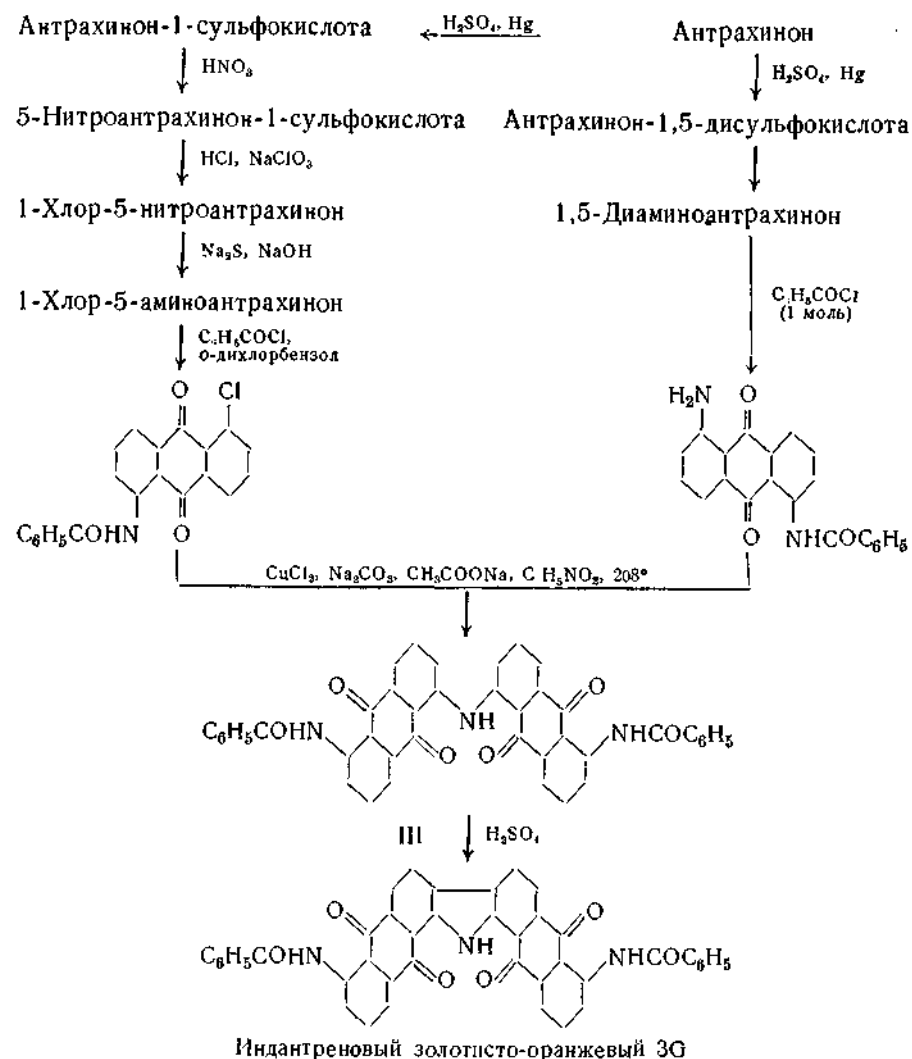


хлористого алюминия, загрязнен монохлор-1,1'-диантримид-2,2'-карбазолом; соединение I можно выделить взмучиванием продукта реакции с 95—98%-ной серной кислотой при 100—110° и отфильтровыванием плохо растворимого сульфата соединения I.<sup>80</sup> Плавление триантримидов с хлористым натрием и хлористым алюминием

<sup>80</sup> Scafera and American Cyanamid, ам. пат. 2421163.

## СХЕМА 1

## Синтез Индантренового золотисто-оранжевого 3G



можно проводить в присутствии нитробензола или калиевой соли *m*-нитробензолсульфоукислоты при 110—160°.<sup>81</sup> Установлено, что применение трихлорбензола в качестве растворителя при циклиза-

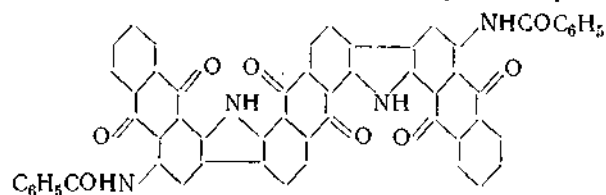
<sup>81</sup> du Pont, англ. пат. 572428; см. также Scatera and American Cyanamid, ам. пат. 2432972.

ции под действием хлористого алюминия дает красители с улучшенными оттенками и яркостью.<sup>82</sup>

Можно осуществить циклизацию антримидов в карбазолы кипячением их в подходящем растворителе (например, в *o*-дихлорбензоле) с четыреххлористым титаном. Избыток хлористого титана отгоняют, остаток переводят в куб, продувают воздухом и окисляют гипохлоритом.<sup>83</sup> Этим способом из 1,2'-диантримида получают оранжево-красный карбазоловый краситель.

Общий способ циклизации антримидов состоит в следующем: антримид с бензоиламиногруппами в молекуле растворяют в пятикратном по весу количестве серной кислоты (моногидрата) при 30° и в течение нескольких часов добавляют 78%-ную серную кислоту. Выпавший краситель отфильтровывают и окисляют 1%-ным водным раствором хлората натрия или бихроматом и разбавленной серной кислотой при температуре около 90° в течение нескольких часов. Например, для получения Индантренового золотисто-оранжевого 3G (схема 1) антримид (III; 400 кг) растворяют в 96%-ной серной кислоте (1040 кг) и 20%-ном олеуме (1040 кг) при 30°, затем в течение 6—10 часов добавляют 78%-ную серную кислоту (2740 кг). Выделившийся краситель фильтруют и промывают 85—87%-ной серной кислотой (500 кг), добавляют бихромат натрия (70 кг), растворенный в воде (6000 л), и нагревают при 90° острым паром в течение 5 часов. Добавляют бисульфит натрия, краситель фильтруют и промывают.

В процессе циклизации некоторых антримидов в карбазолы при помощи хлористого алюминия полезно добавлять двуокись серы или щелочный бисульфит.<sup>84</sup> Жидкий комплекс из хлористого алюминия и двуокиси серы можно применять вместе с хлористым натрием.<sup>85</sup> Например, для синтеза Индантренового красно-коричневого GR



Индантреновый красно-коричневый GR

циклизацию триантримида, полученного из 1-хлор-4-бензоиламиноантрахинона и 1,5-диаминоантрахинона, применяют смесь хлористого алюминия и хлористого натрия, в которую продувают двуокись серы; при 40° смесь становится жидкой, и циклизация заканчивается при 85° за 1 час. Смесь имидов из ациламиноантрахинона

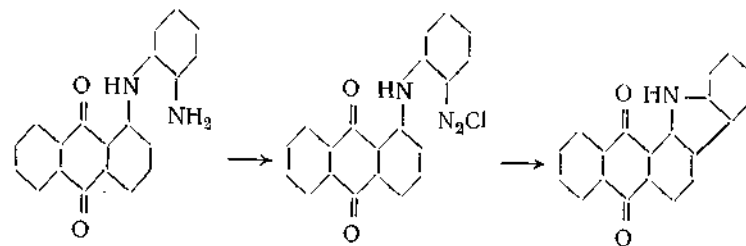
<sup>82</sup> Smyth, Cullinan and American Cyanamid, ам. пат. 2434056.

<sup>83</sup> Lecher et al., ам. пат. 2416831; англ. пат. 594907; см. также Ciba, англ. пат. 585798.

<sup>84</sup> Wieners, Mieg, ам. пат. 2212965.

<sup>85</sup> IG, франц. пат. 843525.

и акридона или тиоксантона можно циклизовать действием хлористого алюминия и двуокиси серы при температуре ниже 90° с образованием более чистого красно-коричневого красителя по сравнению с красителем, получаемым старым методом при помощи хлористого алюминия в нитробензоле. Те же красители образуются под действием смеси хлористого алюминия и бисульфита натрия даже при температуре ниже 50°.<sup>86</sup> Применение хлористого алюминия в хлорангидридах кислот (например, хлористом тиониле или хлористом бензоиле) способствует циклизации при очень низких температурах, и в присутствии избытка хлорангидрида кислоты отщепления ациламиногруппы не происходит.<sup>87</sup> Для циклизации антримидов с ациламиногруппами в молекуле применяется также молекулярное соединение хлористого алюминия и ароматического нитрила.<sup>88</sup> Антрахинонкарбазоловые красители, образующиеся обычно при циклизации, сопровождающейся потерей атома водорода и образованием С—С связи, могут быть синтезированы и другими методами. Можно, например, диазотировать *o*-аминоариламиноантрахинон и нагревать его с органическим растворителем и основанием. Эта реакция была применена к соединениям различной сложности, причем были получены желтые, коричневые, оливковые и серые кубовые красители.<sup>89</sup>



По другому способу 2-амино-1,1'-диантрахинонил нагревают с хлористым натрием, хлористым алюминием при 150°; при этом происходит циклизация в карбазол и образуется оливковый кубовый краситель.<sup>90</sup> Этот метод можно применять для синтеза карбазолов типа *ms*-бензо- или нафтодиантрона, например соединения IV.

При нагревании 1-ариламиноантрахинонов, в которых *орто*- или *пери*-положение по отношению к иминогруппе замещено атомом галоида, а другие места свободны, происходит замыкание кольца.

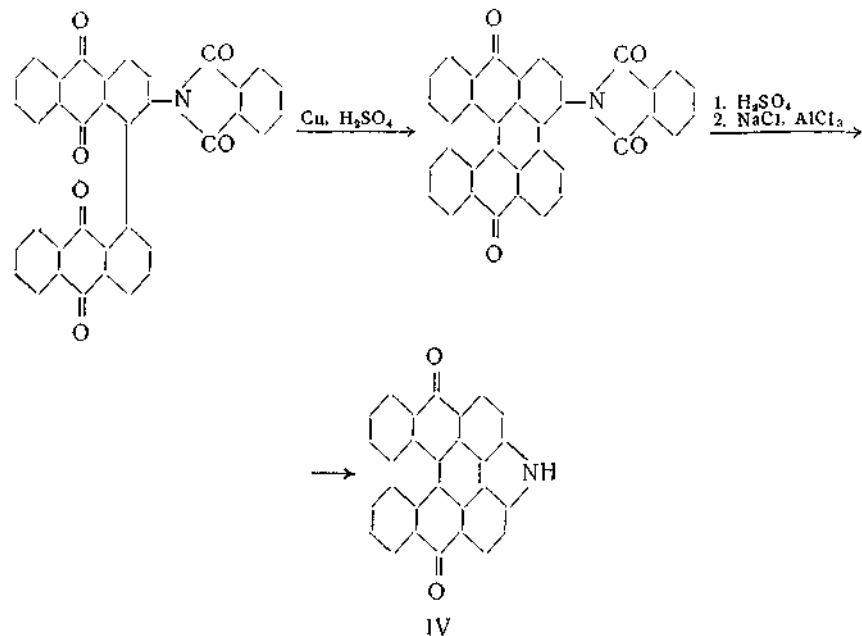
<sup>86</sup> IG, англ. пат. 519123.

<sup>87</sup> IG, англ. пат. 461432.

<sup>88</sup> IG, англ. пат. 497971.

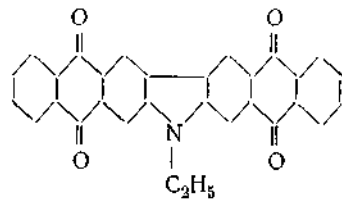
<sup>89</sup> Ciba, англ. пат. 433574.

<sup>90</sup> Ciba, франц. пат. 786105.



Образование карбазолов происходит, если арильная группа является производным бензола; но если арильной группой является производное ди- или полициклического соединения, то получаются зеленовато-синие или коричневые красители акридинового типа. Сульфированием некоторых подобных продуктов были получены красители для шерсти.<sup>91</sup>

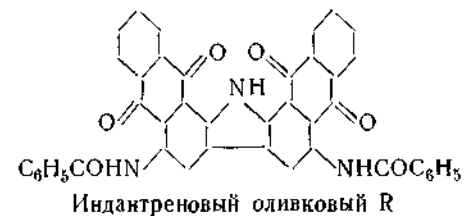
**Строение и цвет.** Простейшим представителем этого ряда является Индантреновый желтый FFRK, обладающий прочностью, характерной для этих красителей, но ослабляющий прочность волокна при инсоляции.<sup>2</sup> N-Этилпроизводное линейного изомера, образующееся при конденсации фталевого ангидрида с N-этилкарбазолом и циклизации в бисантрахинон, одно время выпускался в продажу под названием Гидроновый желтый G, C или NF (Ниссен и Саул, 1911) (C; CI 1159); в настоящее время этот краситель не применяется,



Гидроновый желтый G

<sup>91</sup> IG, англ. пат. 443958—9.

хотя установлено, что выкраски его на хлопке очень прочны, особенно к свету. Индантреновый золотисто-оранжевый 3G (BASF, 1924),<sup>92</sup> Индантреновый коричневый R и Индантреновый оливковый R (Миг, 1910) являются 5,5'-, 4,5'- и 4,4'-бензоиламинопроиз-



водными Индантренового желтого. Индантреновый золотисто-оранжевый 3G не ослабляет прочности волокна при инсоляции. Индантреновый оливковый 3G является аналогом Индантренового оливкового R, при синтезе которого вместо хлорангидрида антрахинон-2-карбоновой кислоты применяется хлористый бензоил. Исходя из 6,6'-дихлордиантримида путем нитрования, восстановления, бензоилирования и циклизации в карбазол под действием серной кислоты получают оливковый краситель, превосходящий по прочностям нехлорированное соединение.<sup>93</sup> Индантреновый коричневый R, очищенный 88%-ной серной кислотой и затем бихроматом и кислотой, выпускают в продажу под названием Индантреновый коричневый FFR.<sup>4</sup> Яркий коричневый карбазоловый краситель с хорошей прочностью к свету и хлору получают с высоким выходом<sup>94</sup> из диантримида (синтезированного конденсацией смеси 1-амино-5- и -8-бензоиламиноантрахинона с 1-хлор-4-бензоиламиноантрахиноном в нитробензоле и не выделяемого из реакционной массы) под действием хлористого алюминия. Введение метоксильной группы в молекулу Индантренового коричневого R приводит к образованию Индантренового красно-коричневого 5RF, который получают циклизацией антримида, синтезированного из 1-хлор-5-бензоиламино-8-метоксиантрахинона и 1-амино-4-бензоиламиноантрахинона.<sup>4</sup>

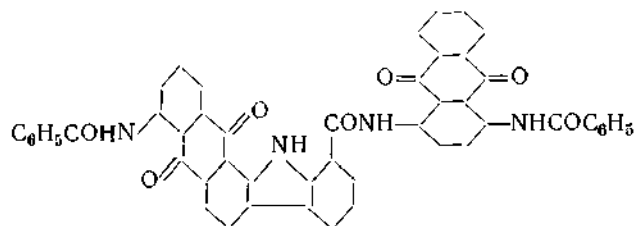


<sup>92</sup> Cp. du Pont, англ. пат. 513281; Schmidt, Z. angew. Chem. 41, 42 (1928).

<sup>93</sup> Dettwyler and du Pont, ам. пат. 2111092.

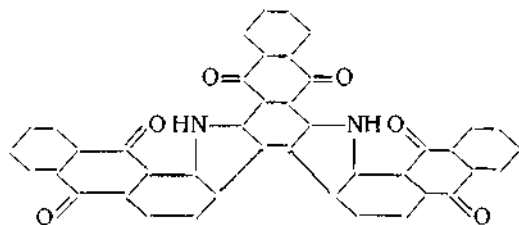
<sup>94</sup> Scalera, Stewart and American Cyanamid, ам. пат. 2425126.

Производство индантренового оранжевого 2RN, нового красителя фирмы IG, обходится дешевле, и он обладает лучшей прочностью, чем Индантреновый оранжевый 2R. Интересно его строение как производного 1,2-фталоилкарбазол-8-карбоновой кислоты.<sup>27</sup>

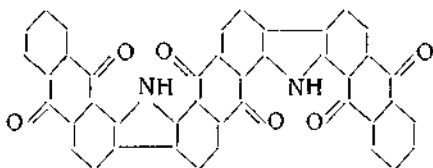


Индантреновый оранжевый 2RN

Из триантримидов и их бензоиламинопроизводных получают дикарбазолы, которые образуют ряд ценных кубовых красителей. Например, Индантреновый коричневый GR (Уленхут, 1908) (из 1,1',4,1''-триантримиды), Индантреновый желтый 3R (из 1,1',5,1''-триантримиды) и Индантреновый красно-коричневый GR, являющийся 4,4''-добензоиламино-производным Индантренового желтого 3R и образующийся циклизацией антримиды, синтезированного конденсацией одного моля 1,5-диаминоантрахинона с двумя молями 1-хлор-4-бензоиламиноантрахинона. Индантреновый желтый 3RT, не очень сильно ослабляет прочность волокна при инсоляции.<sup>2</sup>



Индантреновый коричневый GR



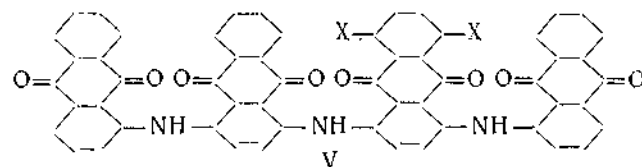
Индантреновый желтый 3R (3RT)

Индантреновый желтый 3R является очищенным Индантреновым желтым 3RT.<sup>95</sup> Очищенный Индантреновый коричневый GR выпу-

<sup>95</sup> По источнику, указанному в ссылке <sup>20</sup>, Индантреновый желтый 3R является изомером, полученным из 1,8-диаминоантрахинона.

скается в продажу под названием Индантреновый коричневый BR. Циклизация триантримиды с образованием Индантренового коричневого BR происходит под действием хлористого алюминия при 135° в растворе пиридиновых оснований (т. кип. 140—144°).

Индантреновый хаки GG (MLB; 1911) является ценным красителем, которому обычно приписывают строение тетракарбазола (см. схему 2). Однако не совсем ясно, все ли четыре антримидные группы подвергаются циклизации при обработке смесью хлористого алюминия и хлористого натрия. У Индантренового хаки значительно более выраженный оливковый оттенок, чем у обычных минеральных красок цвета хаки. Для получения требуемого оттенка и ровного окрашивания температура образования куба и крашения не должна превышать, 60° в красильную ванну следует добавлять клей и перед мыловкой прокрашенный материал необходимо прокисловать 0,1—0,2% -ной муравьиной или серной кислотой. Зеленовато-оливковый краситель, отличающийся превосходной прочностью, близкий по строению Индантреновому хаки GG, получают циклизацией пентантримиды (V), где один X —  $\alpha$ -антрахинониламмин, а второй X — водород.<sup>96</sup>



Об интересе, проявляемом к классу соединений антрахинонкарбазола, особенно сложных красителей коричневых, темно-коричневых и серых оттенков, свидетельствует большое число патентов, посвященных этому вопросу.<sup>97</sup> При наличии в молекуле антримидов и антрахинонкарбазолов бензоиламиногрупп с алкильными или алкилсульфонильными заместителями, получают красители с улучшенными прочностями и красящей способностью.<sup>98,98</sup> «Чистый коричнево-красный краситель» получают одновременной конденсацией 1,4-диаминоантрахинона (48 ч.) с 1-хлорантрахиноном (48 ч.) и 1,5-дихлорантрахиноном (28 ч.) и циклизацией продукта реакции.<sup>99</sup> 1,4-Дихлор-5-бензоиламиноантрахинон конденсируют с двумя молями  $\alpha$ -аминоантрахинона и триантримид циклизуют.<sup>100</sup> Хлорангидрид 1,4-дихлорантрахинон-6-карбоновой кислоты конденсируют с 1-амино-4- или -5-бензоиламиноантрахиноном и циклизуют дей-

<sup>96</sup> Smyth and American Cyanamid, ам. пат. 2385113.

<sup>97</sup> Например, см. Ciba, англ. пат. 433090; англ. пат. 414529; IG, герм. пат. Ант. J. 48774; англ. пат. 410552.

<sup>98</sup> Ciba, швейц. пат. 232597; 236683—8; 242509—11; 244765; ам. пат. 2453232.

<sup>99</sup> Ciba, англ. пат. 580642; Kuhlmann, англ. пат. 602610.

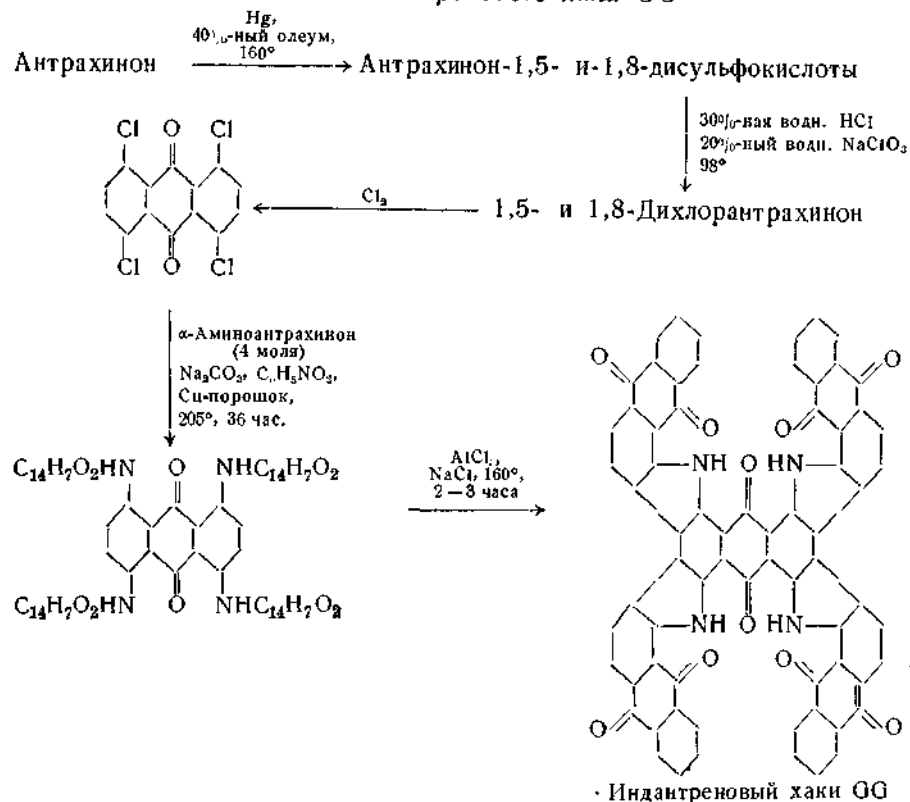
<sup>100</sup> Ciba, англ. пат. 585798; ам. пат. 2459424; 2473949—50.



ствием хлористого алюминия в нитробензоле или серной кислоты и бихромата натрия; образуется коричневый краситель для холодного крашения.<sup>101</sup> Из 1-бром-4-ацетиламино-3-метилантрахинона как первичного промежуточного продукта получают коричневые красители более чистых тонов, чем при отсутствии 3-метильной группы.<sup>102</sup> Коричневые кубовые красители с хорошей прочностью получают конденсацией 1,6-дихлорантрахинона с одним молекул  $\alpha$ -аминоантрахинона, циклизацией 1,1'-диантримида в карбазол и замещением остав-

## СХЕМА 2

## Синтез Индантренового хаки GG



шегося атома галоида  $\alpha$ -аминоантрахиноном, аминоантрахинон-акридонном, аминопиридантроном и т. п.<sup>103</sup> Конденсацией 5-амино-

2,1(S)-антрахинонтиоксанта с 1-хлор-4- или -8-бензоиламиноантрахиноном, циклизацией при помощи хлористого алюминия в пиридине или нитробензоле и окислением получают красители от оранжевого до красного оттенков, прочные к отбеливанию и обладающие свойствами, необходимыми для печати.<sup>104</sup> Два аминодиазотримидных остатка могут быть соединены ацилированием двуосновной карбоновой кислотой и циклизованы в карбазолы;<sup>105</sup> например этим путем из терефталойл-бис-(5-амино-5'-бензоиламино-1,1'-диантримида) образуется оранжево-желтый кубовый краситель.<sup>106</sup> Если для ацилирования аминоантрахинонов применяются 1,2-фталойлкарбазолмонокарбоновые кислоты, то получают прочные желтые, оранжевые и красные красители, которые могут быть получены также ацилированием аминоантрахинона соответствующей ациламиноантрахинонкарбоновой кислотой с последующей циклизацией продукта реакции.<sup>107</sup> Для синтеза оливково-зеленого кубового красителя с превосходной прочностью можно Индантреновый оливковый R частично дебензоилировать и полученное соединение повторно ацилировать 1,9-антраизотиазол-3-карбоновой кислотой.<sup>108</sup> Если частично дебензоилированный продукт подвергнуть ацилированию и циклизации, например уксусной кислотой и олеумом, то образуется темно-коричневый кубовый краситель, возможно 1,9-пиридон.<sup>109</sup> Циклизация 8',8''-дibenzoиламино-1,1',4,1''-триантримида, синтезированного из 1,4-диаминоантрахинона и двух молей 1-хлор-8-бензоиламиноантрахинона действием хлористого алюминия в присутствии четвертичного основания приводит к образованию красно-коричневого кубового красителя, особо прочного к свету.<sup>110</sup> Соединения, способные давать куб с пиридиновым или пиридоновым кольцом в молекуле и замещенные ариламиногруппами, образуют при циклизации желтые, оливково-коричневые, сине-зеленые или серые красители в зависимости от сложности молекулы.<sup>111</sup> Например, акридон-карбазоловые кубовые красители бывают желтыми, серыми, хаки, коричневыми и черными. Эти глубокие прочные окраски особенно пригодны для печати и образования сернокислых эфиров лейкосоединения.<sup>112</sup>

Фирма Сiba синтезировала ряд красителей конденсацией 3-хлор- или 3-бром-1-ацетиламиноантрахинона с аминами, амидами и

<sup>104</sup> Dettwyler and du Pont, англ. пат. 561754; см. также Max, Randall and General Aniline and Film, англ. пат. 621705.

<sup>105</sup> Lulek, Belcher and du Pont, ам. пат. 2045304.

<sup>106</sup> Lulek, Belcher and du Pont, ам. пат. 2124165.

<sup>107</sup> IG, англ. пат. 467971.

<sup>108</sup> Irving, Shaw and ICI, англ. пат. 446910.

<sup>109</sup> Irving, Shaw and ICI, англ. пат. 447545.

<sup>110</sup> Ciba, англ. пат. 539107.

<sup>111</sup> IG, англ. пат. 458099. См. также Ciba, швейц. пат. 257722.

<sup>112</sup> IG, англ. пат. 439180; Gubelmann, Goodrich, Dettwyler and du Pont, ам. пат. 2001418-9; см. также Max, Randall and General Aniline and Film, англ. пат. 620782.

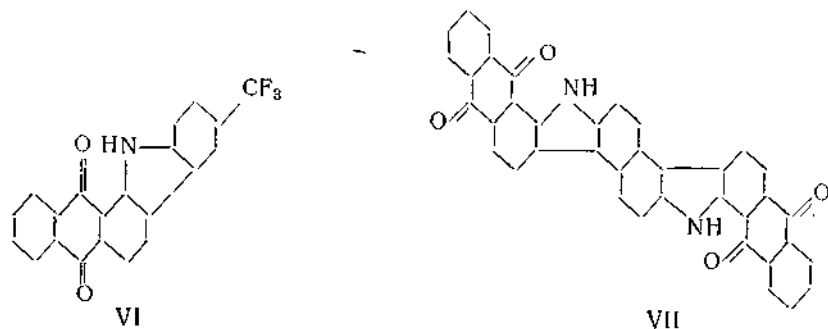
<sup>101</sup> Graham and du Pont, ам. пат. 2152186.

<sup>102</sup> Deinet and du Pont, ам. пат. 2162196.

<sup>103</sup> Lulek, Dettwyler and du Pont, ам. пат. 2203227; du Pont, англ. пат. 542594.

меркаптанами, в частности с 1-амино-4- или -5-бензоиламиноантрахинонами; <sup>113</sup> аналогичным способом могут быть конденсированы 1,3-дигалоидоантрахиноны. <sup>114</sup> Краситель более сложного строения образуется, если 1,3-дихлорантрахинон сконденсировать с двумя молями 1,4-диаминоантрахинона, затем продукт конденсации снова сконденсировать с двумя молями  $\alpha$ -аминоантрахинона и, наконец, нагреть с хлористым алюминием в пиридине. В молекулу конечного продукта реакции, вероятно, входит пять антрахиноновых и два карбазольных ядра; такие красители красят в темные цвета, например в черновато-оливковый. <sup>115</sup> Прочные коричневый и каштановые красители <sup>116</sup> образуются при конденсации дигалоидоантрахинонов с аминодифталонилкарбазолами, с последующей циклизацией продуктов реакции.

Зеленовато-желтый краситель VI является производным карбазола <sup>117</sup> с одним антрахиноновым остатком в молекуле; он ярче и прочнее соответствующего красителя без трифторметильной группы и образует пригодный к применению сульфокислый эфир лейкосоединения. Описаны <sup>118</sup> карбазольные кубовые красители, синтезированные конденсацией двух молей антрахинона с одним молем нафталинового производного, например 2,6-дибромнафталина; эти красители (например, бензоиламинопроизводное соединение VII) от



красно-коричневого до фиолетового цвета. Коричневые карбазольные красители получены из других полициклических углеводородов общей формулы  $(RNH)_nR'$ , где  $n = 1$  или больше, R — радикал, способный давать куб, и R' — хризен, фенантрен или флуорантен. <sup>119</sup>

<sup>113</sup> Ciba, англ. пат. 381942.

<sup>114</sup> Ciba, англ. пат. 381920.

<sup>115</sup> Ciba, англ. пат. 399241.

<sup>116</sup> Kuhlmann, франц. пат. 804674.

<sup>117</sup> IG, англ. пат. 493211.

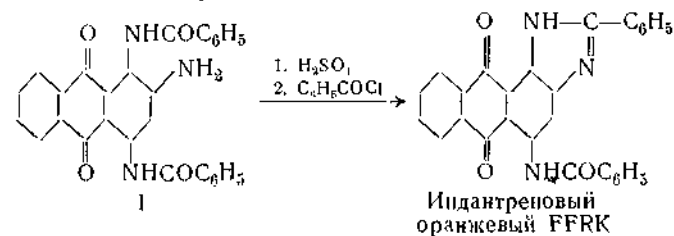
<sup>118</sup> Ciba, англ. пат. 522657—8; швейц. пат. 223713.

<sup>119</sup> Ciba, англ. пат. 516130—1; 519776; 525794; 636205.

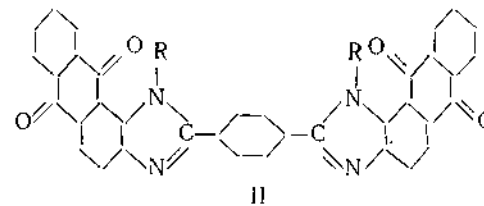
Прочный коричневый кубовый краситель получают конденсацией 2,7-дибромдифениленоксида с двумя молями 1-амино-5-бензоиламиноантрахинона с последующей обработкой серной и азотистой кислотами. Могут быть применены и другие амины, способные к образованию куба, а также дибромпроизводные триантренов, дифениленсульфид или сульфен, динафтилентиофен и т. п. <sup>120</sup>

### ПРОИЗВОДНЫЕ ИМИДАЗОЛА

Индантреновый оранжевый FFRK <sup>121</sup> — яркий оранжевый краситель — получают циклизацией 2-амино-1,4-дibenзоиламиноантрахинона (I) в имидазол действием концентрированной серной кислоты, что сопровождается отщеплением 4-бензоиламиногруппы, и повторным бензоилированием 4-аминогруппы. Однако этот краситель не числится в цветовой карте фирмы IG.



Производные диимидазола образуются из *o*-аминоалкил- или ариламиноантрахинонов и хлорангидридов ароматических *m*- или *p*-дикарбоновых кислот. <sup>122</sup> Имидазолы, синтезированные из *o*-диаминоантрахинонов, чувствительны к щелочи, но их диалкильные или арильные производные (например соединение II) являются проч-



ными желтыми красителями. Вполне пригодные красители образуются при конденсации имидазола, синтезированного из 3-бром-1,2-диаминоантрахинона (или аналогичного оксазола), с 1-амино-4- или -5-бензоиламиноантрахиноном. <sup>123</sup>

<sup>120</sup> Ciba, англ. пат. 542577; швейц. пат. 216594—9; 218368.

<sup>121</sup> Rowe, The Development of the Chemistry of Commercial Dyes, Institute of Chemistry, London, 1938.

<sup>122</sup> IG, герм. пат. Ann. J. 49049.

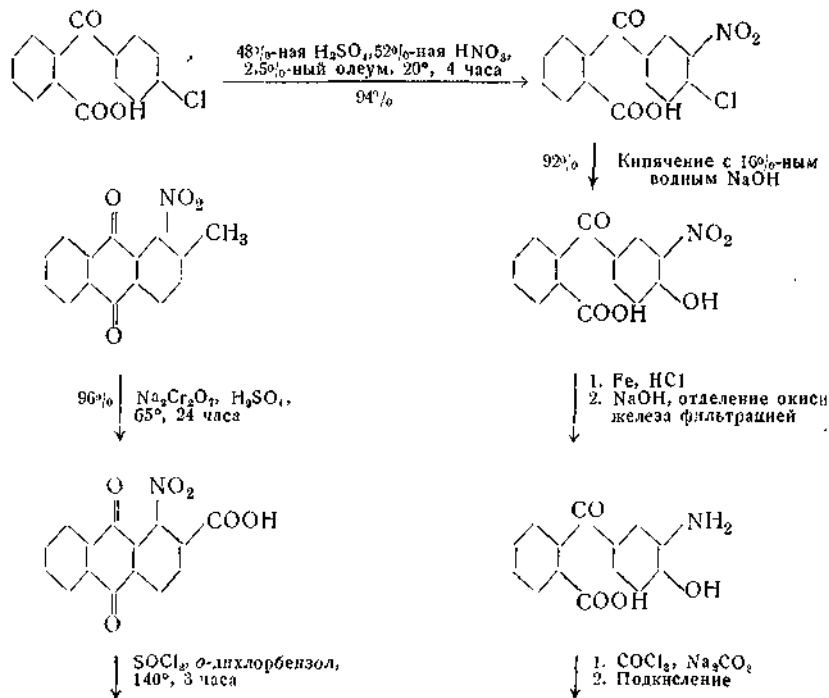
<sup>123</sup> Kuhlmann, англ. пат. 591980.

## ПРОИЗВОДНЫЕ ОКСАЗОЛА

В ассортименте антрахиноновых кубовых красителей имеется производное оксазола — Индантреновый красный FBB (Каледоновый ярко-красный 3В), образующий тусклый коричневый куб и красящий в землянично-красный цвет высокой прочности ко всем воздействиям (к свету 6—7; к кипячению в щелочи 4—5, к хлору 5). Индантреновый красный FFB (синтез см. схему 3), по-видимому, идентичен Красному FBB.<sup>124</sup> Подобно аналогичным тиазоловым красителям, Индантреновому синему CLG и Индантреновому рубиновому В, Индантреновый красный FBB является одним из очень немногих 2,3-замещенных или линейных производных антрахинона, обладающих необходимым для практического крашения средством к волокну.

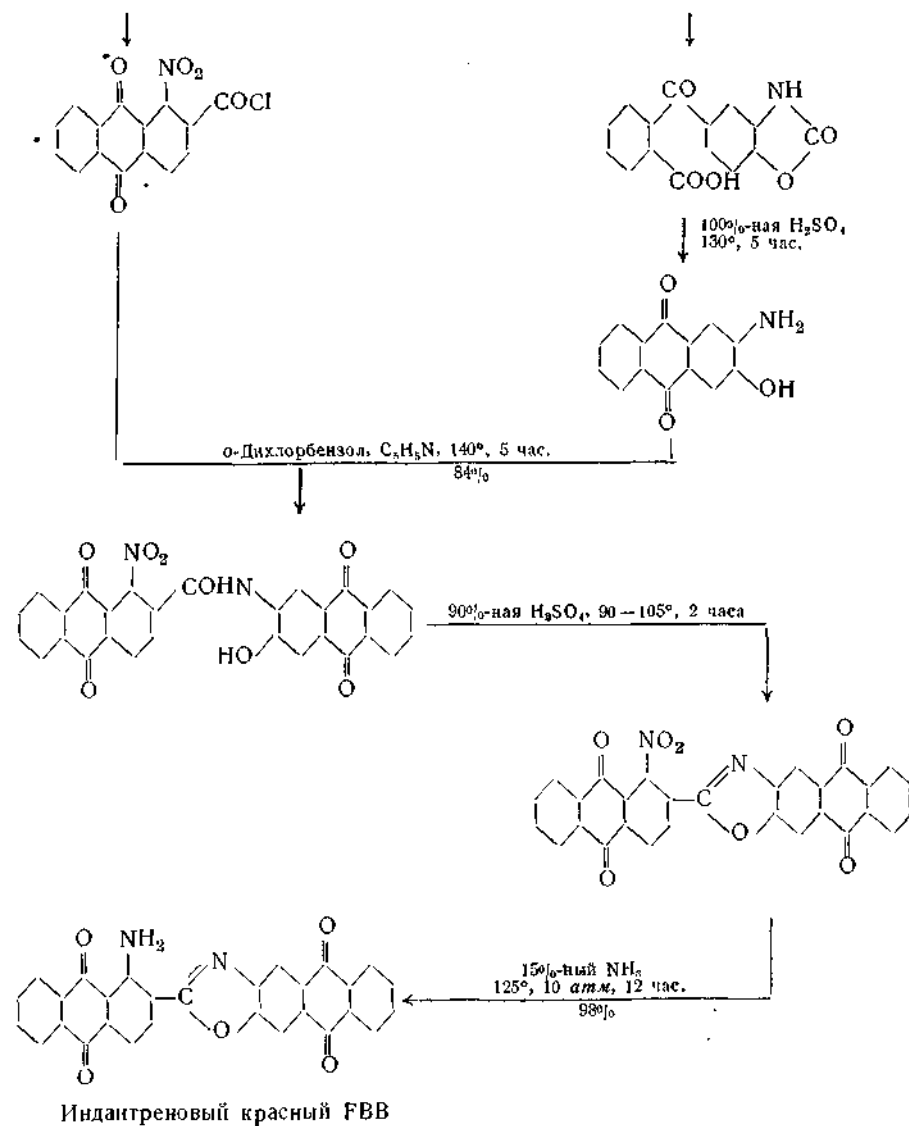
## СХЕМА 3

## Синтез Индантренового красного FBB



<sup>124</sup> Smith, Reid, Chemistry and Industry, 43, 675 (1948).

Продолжение схемы 3



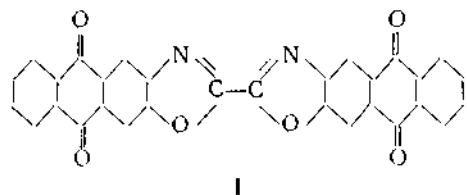
Получены amino-, ациламино- и цианпроизводные Индантренового красного FBB;<sup>125, 126</sup> это синие, фиолетовые, серые или коричневые

<sup>125</sup> IG, англ. пат. 420359.

<sup>126</sup> IG, франц. пат. 785275; Сiba, англ. пат. 630375.

вые красители. 2-Аминохинизарин был превращен конденсацией с 1-аминоантрахинон-2-карбоновой кислотой в ярко-красные оксазоловые красители, которые могут быть подвергнуты алкилированию.<sup>127</sup> 2,4-Бисациламино-1-оксиантрахиноны были использованы для образования оксазолов под действием кислотных конденсирующих средств; при этом были получены желтые, оранжевые, розовые и коричневые кубовые красители.<sup>128</sup> Наиболее простые оксазолы применяются как промежуточные продукты для красителей; конденсацией 4-амино- или 4-галогидоантрахинон-1,2- или 2,1-оксазолов с галоидо- или аминоантрахинонами и циклизацией в карбазолы получают оранжевые и красно-коричневые красители превосходной прочности.<sup>129</sup>

Получены желтые, коричневые и оливковые красители, в молекуле которых антрахиноноксазол соединен непосредственно с атомом углерода второго антрахинонового ядра, как в Индантревом красном FBB, а при помощи имино- или карбоксиламиногруппы.<sup>130</sup> Таким образом галоидопроизводные антрахиноноксазолов образуют при конденсации с аминоантрахинонами красные, синие и фиолетовые кубовые красители.<sup>131</sup> Оксазолы, тиазолы или имидазолы, в молекуле которых атом углерода азолового кольца не замещен, конденсируются при обработке медными солями в растворителях в бимолекулярные соединения. Красители (например I), получающиеся при конденсации производных антрахинона, по-



димо, идентичны продуктам взаимодействия 2-амино-3-окси- или 3-меркаптоантрахинона или 2,3-диаминоантрахинона с щавелевой кислотой или глиоксалем.<sup>132</sup>

При нагревании 1-бром-2-аминоантрахинонов с хлорангидридом кислоты, ацетатом калия и медной солью происходит циклизация с образованием оксазолов. Применяя 1,3-дибром-2-аминоантрахинон и нафталин-1,4-дикарбоновую кислоту, получают бисоксазол (II), окрашивающий хлопок в прочный, ярко-желтый цвет.<sup>133</sup>

<sup>127</sup> IG, герм. пат. Анн. J. 54601.

<sup>128</sup> IG, англ. пат. 454237.

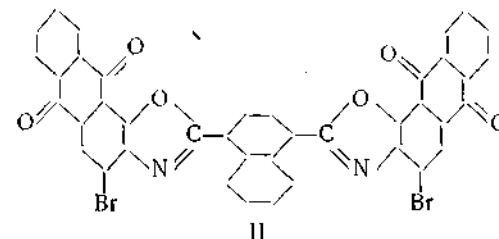
<sup>129</sup> IG, герм. пат. Анн. J. 51078.

<sup>130</sup> IG, англ. пат. 478700.

<sup>131</sup> Kuhlmann, франц. пат. 854356.

<sup>132</sup> IG, англ. пат. 478549.

<sup>133</sup> Deinet and du Pont, ам. пат. 2415937-8.



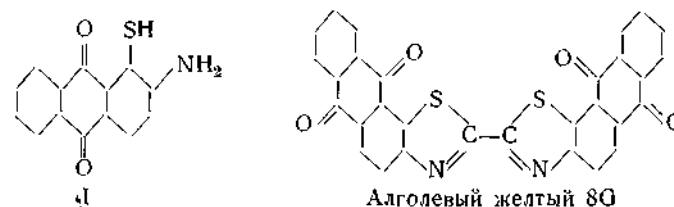
Конденсацией соединения II и его аналогов с  $\alpha$ -аминоантрахиноном получают бисдиантримидный краситель оранжевого цвета, «обладающий лучшей светопрочностью, чем существующие оранжевые красители». Красные кубовые красители образуются при циклизации 1,2-бис(антрахинонилкарбонил)-гидразина в 2,5-диантрахинонил-1,3,4-оксадиазол.<sup>134</sup>

Желтые антрахинонселеноазоловые кубовые красители получают конденсацией 2-амино-1-селеноантрахинонов с хлорангидридами ароматических моно- или дикарбоновых кислот.<sup>135</sup>

## ПРОИЗВОДНЫЕ ТИАЗОЛА

Учитывая аналогию между строением кубовых красителей, полученных из антрахинонтиазолов, и производными пиразола, имидазола и оксазола, здесь будет уместно рассмотреть антрахинонидные кубовые красители с тиазоловой кольцевой системой в молекуле, встречающейся также среди осерненных кубовых красителей.<sup>70</sup>

Алголевый желтый 8G получают действием глиоксала на 2-амино-1-меркаптоантрахинон (I) в сернокислотном растворе, с последующим окислением гипохлоритом.



Этот краситель как таковой не применяется, так как он ослабляет прочность волокна при инсоляции и обладает сравнительно малой для кубового красителя светопрочностью; однако им пользуются для подцветки, так как его можно наносить любым методом, применяемым в кубовом крашении.<sup>3</sup> Глиоксаль в виде сульфата образуется при взаимодействии тетрахлорэтана с 65%-ным олеумом в присут-

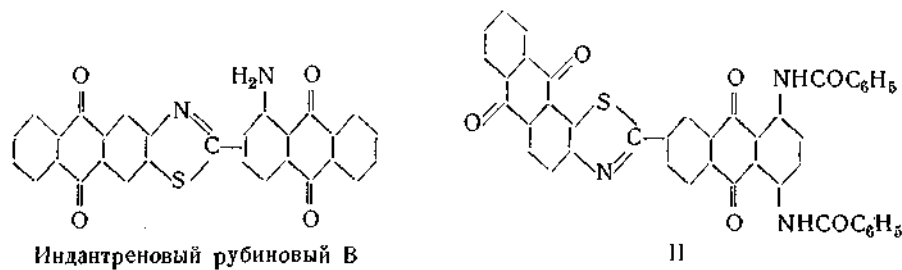
<sup>134</sup> Stilmar and du Pont, ам. пат. 2464831.

<sup>135</sup> du Pont, англ. пат. 423447.

ствии небольшого количества хлорной ртути; соединение I получают нагреванием 1-хлор-2-аминоантрахинона с сульфидом натрия, серой и водой.

Индантреновый рубиновый В. Индантреновый синий CLG и Индантреновый синий CLB, недавно выпущенные фирмой IG, представляют интерес как линейные или 2,3-замещенные антрахиноновые производные, так как 1,2- или ангулярная ориентация встречается значительно чаще. Получение Индантренового синего CLB приведено на схеме 4. Индантреновый синий CLG является аналогичным красителем, но без трифторметильной группы в молекуле. Индантреновый синий CLB обладает превосходной прочностью ко всем воздействиям. В литературе упоминаются и другие красители с удивительно стойкой трифторметильной группой в молекуле,<sup>136, 137</sup> которая повышает яркость, колористические свойства и светопрочность красителя. Стоит отметить стойкость этих красителей к хлору (5) в связи с малой стойкостью к хлору других синих кубовых красителей.

Индантреновый рубиновый В, светопрочность которого (6—7) на один пункт ниже светопрочности Индантренового синего CLB, получается по методу, аналогичному синтезу тиазола из того же промежуточного продукта — 2-хлор-3-аминоантрахинона



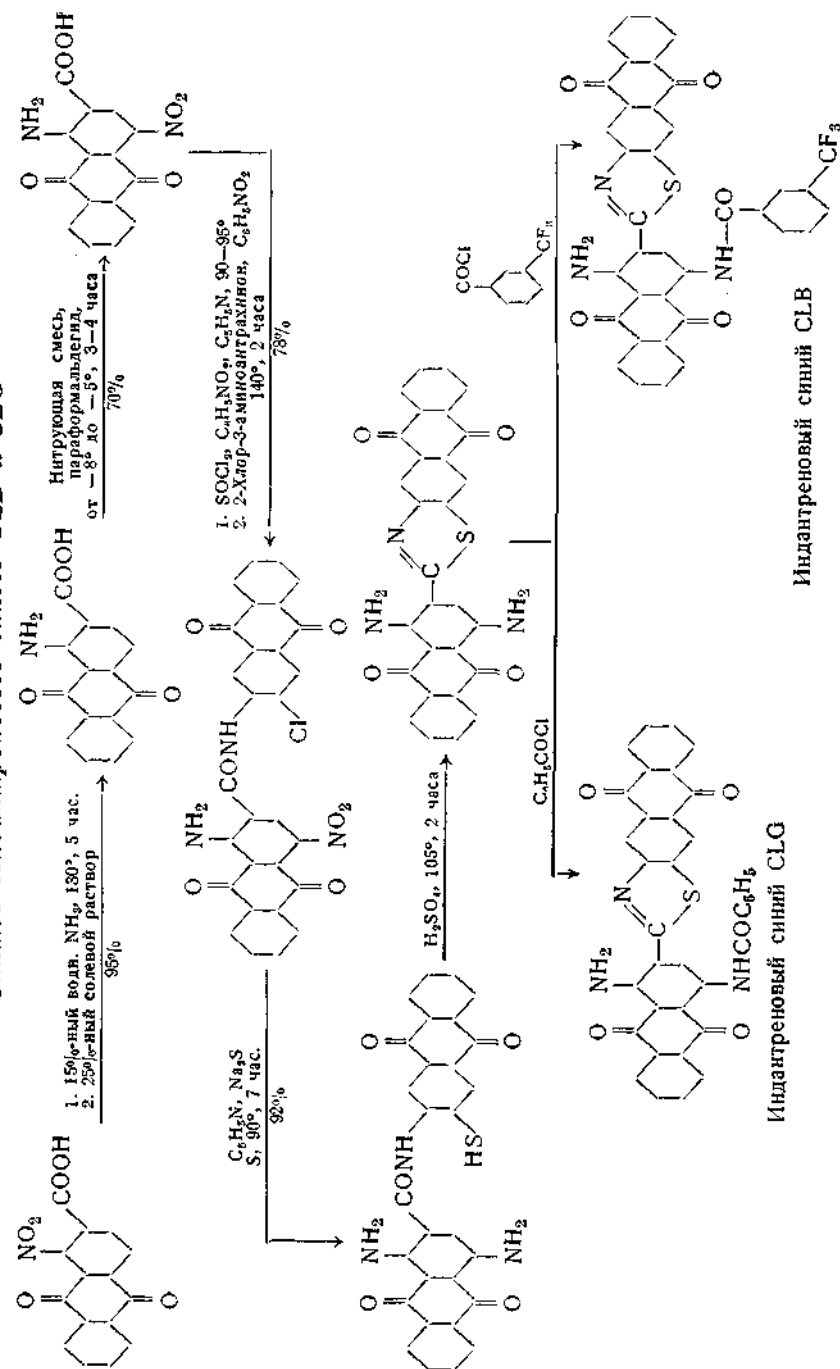
Конденсацией 2-амино-1-меркаптоантрахинона с хлорангидридом 1,4-бисбензоиламиноантрахинон-6-карбоновой кислоты получают соединение II, являющееся довольно прочным красно-коричневым кубовым красителем для печати.<sup>138</sup>

Тиазолы можно получать и иным путем, а именно конденсацией аминотиазола с 1-аминоантрахинон-2-альдегидом под действием 90—100%-ной серной кислоты; образующийся сначала азометин подвергают окислению и циклизации в тиазол. Антрахинондитиазолы (например, соединение III), которые получают также из 3,7-дихлор-2,6-диамино-1,5-димеркаптоантрахинона и двух

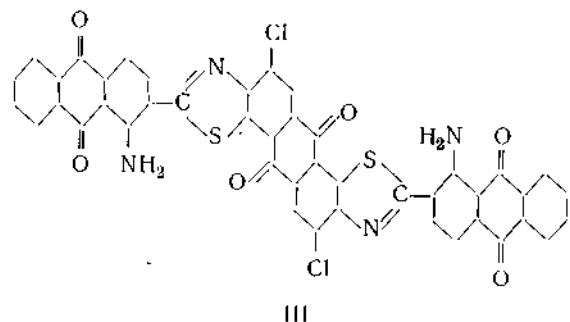
<sup>136</sup> См. также IG, англ. пат. 436951; герм. пат. 745417; франц. пат. 825573.  
<sup>137</sup> IG, англ. пат. 480749; 512580.  
<sup>138</sup> O'Gahan and du Pont, ам. пат. 2179551.

## СХЕМА 4

## Синтез Индантренового синего CLB и CLG



молей 1-аминоантрахинон-2-альдегида, являются чрезвычайно прочными кубовыми красителями.<sup>139</sup>



III

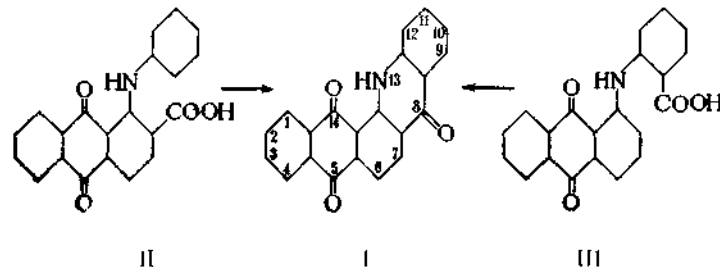
### АКРИДОНЫ

Антрахиноновые кубовые красители с акридоновой кольцевой системой в молекуле были впервые получены Ульманном в 1909 г. Несмотря на то, что из антрахинона синтезировано много акридоновых производных, в СІ зарегистрированы только три красителя этого типа. Судя по патентной литературе, исследования в этой области за последнее время весьма активизировались. В ассортименте антрахиноновых кубовых красителей теперь имеется около двадцати акридонов, обладающих превосходной прочностью к свету и хлору; однако их прочность к кипячению в щелочи невелика, что ограничивает применение этих красителей. В среднем прочность акридонов к свету 7, к хлору 4 и к кипячению с содой 3. Акридоновые красители обычно применяются для процесса холодного крашения и образуют легко растворимые кубы с хорошей субстантивностью. Сейчас в продаже имеются акридоновые красители с широкой гаммой цветов, включающей оранжевые, красные, фиолетовые, синие, зеленые, коричневые цвета и цвета хаки. Более глубокие тона получаются присоединением к молекуле акридона других гетероциклических систем, например хиназолина и карбазола; при этом одновременно улучшается и прочность к щелочи. Щелочные гидросульфитные кубы обычно окрашены в коричневый, винно-красный или фиолетовый цвета.

Из трех изомерных антрахинон-акридонов только производные α-аминоантрахинона (I) имеют практическое значение. Исходное соединение (I) красно-фиолетового цвета; при введении аминогруппы в положение 6 получается синий краситель. Среди технически ценных красителей встречаются два варианта соединений типа I.

В соединении I пиридоновое кольцо связывает антрахиноновое кольцо с бензольным кольцом; причем последнее может быть заменено нафталиновым или антрахиноновым. Во втором варианте две акридоновые системы могут быть соединены с антрахиноновым кольцом.

**Синтез.** Основной способ синтеза заключается в циклизации 1-ариламиноантрахинонкарбоновой кислоты, в молекуле которой карбоксильная группа находится в антрахиноновом ядре рядом с иминогруппой, как в соединении II, или в арильном остатке, как в соединении III.



Циклизация осуществляется обычно при помощи концентрированной серной кислоты при температуре около 100°. <sup>140</sup> В качестве циклизующих веществ могут быть применены хлорсульфоновая кислота <sup>141</sup> как таковая или в качестве добавки к серной кислоте, уксусный ангидрид и хлористый ацетил, хлорное железо, хлористый бензоил, <sup>142</sup> пятихлористый фосфор и хлористый тионил. <sup>143</sup> Соединение I можно получать и другими методами, а именно действием хлористого алюминия на хлорангидриды кислот II или III <sup>144</sup> и действием цинковой пыли и аммиака или гидросульфита натрия на эфиры этих кислот. <sup>145</sup>

Кислоты II и III обычно получают по Ульманну, конденсацией 1-хлорантрахинон-2-карбоновой кислоты с анилином, 1-хлорантрахинона с антралиновой кислотой или 1-аминоантрахинона с о-хлорбензойной кислотой. <sup>140</sup> Выбор метода зависит от доступности промежуточных веществ для различных типов акридоновых красителей.

<sup>140</sup> Ullmann, Ochsner, Ann. 381, 1 (1911); Ullmann, Eiser, Ber. 49, 2154 (1916); Ullmann, Dootson, Ber. 51, 9 (1918); Ullmann, герм. пат. 221853; BASF, герм. пат. 237546; 240002; MLB, герм. пат. 240327; BASF, герм. пат. 269850.

<sup>141</sup> MLB, герм. пат. 243586; IG, герм. пат. 531013.

<sup>142</sup> BASF, герм. пат. 248170; Bauer, Hoyer, Bollweg and General Aniline Works, ам. пат. 2097112.

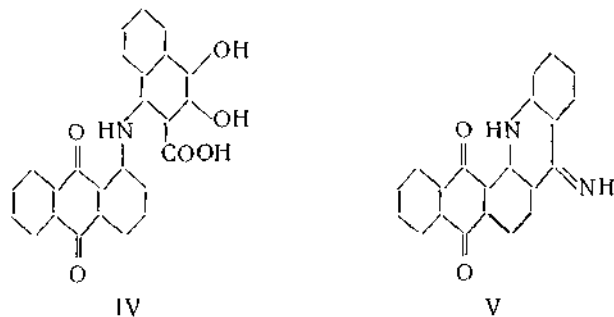
<sup>143</sup> Ullmann, Sone, Ann. 380, 336 (1911); Ullmann, Billig, Ann. 381, 22 (1911); BASF, герм. пат. 237236—7; ам. пат. 1967364.

<sup>144</sup> Ullmann, Ber. 43, 536 (1910); Ullmann, Dasgupta, Ber. 47, 553 (1914).

<sup>145</sup> BASF, герм. пат. 246966.

<sup>139</sup> Rintelman and du Pont, ам. пат. 2335698.

Если одним из реагентов является антрахинонкарбоновая кислота, то применение ацетата натрия в качестве агента, связывающего кислоту в реакции Ульманна, приводит к некоторому декарбоксилированию и снижению выходов; лучшие выходы получают в случае применения карбонатов, например, кальция или магния.<sup>146</sup> Другим приемлемым методом синтеза 1-ариламиноантрахинонкарбоновых кислот является конденсация 1-нитроантрахинон-2-карбоновой кислоты с ароматическим амином или нитроантрахинона с ариламино-о-карбоновой кислотой; в подходящих условиях, например при применении хлористого мышьяка или фосфора (ср. синтез Индантревового красного RK) реакция приводит непосредственно к образованию акридона. 1-Нитроантрахинон-2-карбоновая кислота является ценным промежуточным продуктом для синтеза акридоновых красителей. Существует несколько других способов получения промежуточных соединений, аналогичных соединениям II и III, а именно: окисление или щелочное плавление 1-ариламино-2-метилантрахинона или хлорирование его до трихлорметильного соединения, с последующим гидролизом, приводящим к образованию карбоновой кислоты или хлорангидрида кислоты;<sup>147, 148</sup> гидролиз 1-ариламино-2-цианантрахинона; присоединение 1-аминоантрахинона к 1,2-нафтохинон-3-карбоновой кислоте с образованием соединения IV.



Описаны также методы, в которых акридоновый синтез не сопровождается промежуточным образованием карбоновых кислот II и III. Циклизация ариламиноцианантрахинона в акридон может проходить через стадию образования кетимида V, а не карбоновой кислоты II или III.<sup>148, 149</sup> Большой интерес представляет действие

<sup>146</sup> BASF, герм. пат. 268219.

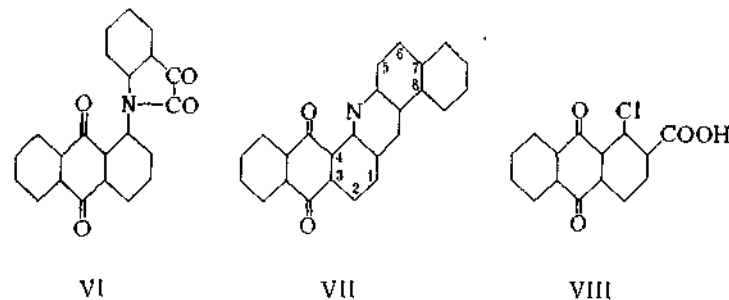
<sup>147</sup> BASF, герм. пат. 192436; 272296; 275671; 283724.

<sup>148</sup> Schaarschmidt, Ann. 405, 95 (1914).

<sup>149</sup> Schaarschmidt, герм. пат. 269800.

хлористого алюминия в нитробензоле на антрахинонил-изатин (VI), при котором происходит отщепление окиси углерода и образование акридона (I); соединение VI образуется в результате конденсации 1-хлорантрахинона с изатином или 1-анилиноантрахинона с хлористым оксалилом.<sup>150</sup> Метод, при котором производное 2-бензоилантрахинона превращается в акридон путем образования необходимой иминосвязи, в отличие от обычного процесса циклизации ариламиноантрахинонкарбоновой кислоты, заключается в нагревании 1-хлор-2-о-хлорбензоилантрахинона с *p*-толуолсульфамидом.<sup>151</sup> 1-Аминоантрахинон-2-альдегид и  $\beta$ -нафтол конденсируются в присутствии серной или фосфорной кислоты с образованием 3,4-фталонил-7,8-бензакридина (VII), окисляющегося в красный кубовый краситель.<sup>152</sup>

**Оттенки акридоновых красителей.** Первый представитель группы акридоновых красителей (I), легко получаемый из 1-хлорантрахинон-2-карбоновой кислоты (VIII) и анилина, не применяет-



ся как краситель, однако при хлорировании 1-анилиноантрахинон-2-карбоновой кислоты (II) в серной кислоте одновременно происходят циклизация и сульфирование и образуется трихлорсоединение, выпускаемое в продажу под названием Индантревовый красно-фиолетовый RRK (Bally, 1910), (BASF; CI 1161) (Каледоновый красно-фиолетовый 2RN).<sup>19, 153</sup> Акридон (I) можно выделить и затем хлорировать, например хлористым сульфурилом. Маки и Эгуши<sup>154</sup> получили в чистом виде моно-, ди- и трихлорпроизводные акридона I последовательным хлорированием хлористым сульфурилом в присутствии иода; на основании цветной реакции и анализа они

<sup>150</sup> Bayer, герм. пат. 286095.

<sup>151</sup> BASF, герм. пат. 272297.

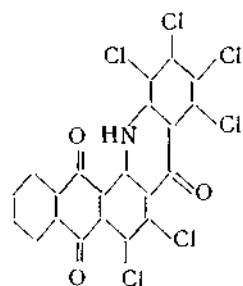
<sup>152</sup> IG, англ. пат. 508708.

<sup>153</sup> BASF, герм. пат. 258561; герм. пат. 522969; 529555; Роу приписывает эту структуру Индантревовому красно-фиолетовому RRN, являющемуся тиюндигоидным красителем.

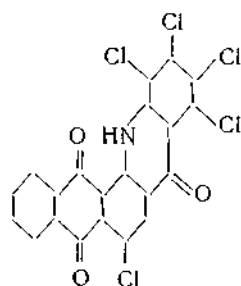
<sup>154</sup> Soc. Chem. Ind. Japan 44, 788 (1941).

сделали вывод, что Индантреновый красно-фиолетовый RRK состоит из 78% трихлор- и 22% дихлорпроизводного и высказали предположение, что трихлорирование происходит исключительно в бензольном ядре. Имеются также указания, что Индантреновый красно-фиолетовый является 6,10,12-трихлорпроизводным акридона I.<sup>27</sup> О большом влиянии, оказываемом числом и месторасположением атомов хлора, можно судить по следующим примерам изменения цвета хлорпроизводных акридона: 12-хлорпроизводное синева-красное; 9,12-дихлорпроизводное винно-красное; 9,11-дихлорпроизводное оранжевое; 10,12-дихлорпроизводное фиолетовое; 9,10,12-трихлорпроизводное винно-красное; 9,11,12-трихлорпроизводное оранжевое.

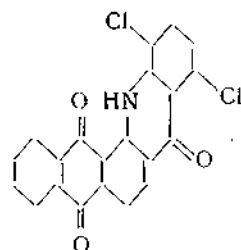
Каледоновый красно-фиолетовый 2RN и Тинон хлор красно-фиолетовый 2RN, по-видимому, являются хлорированными акридоновыми аналогами Индантренового красно-фиолетового RRK.<sup>155</sup> В продаже имеются пентахлор- и гексахлорпроизводные акридона I. Гексахлорпроизводное акридона I, Индантреновый розовый B, получают конденсацией 1-нитро-2-метилантрахинона с анилином при 175° и последующим хлорированием образовавшегося 1-анилино-2-метилантрахинона в нитробензоле или трихлорбензоле. Один из атомов хлора (вероятно, в положении 7) подвижен и отщепляется при обычных условиях восстановления гидросульфитом и едким натром; поэтому гексахлорпроизводное больше не выпускается и в настоящее время в продажу поступает пентахлорпроизводное под названием Индантреновый ярко-розовый BBL. Прежде этот краситель, по-видимому, продавался под названием Индантреновый розовый FBBL и, вероятно, будет изъят из продажи.



Индантреновый  
розовый B



Индантреновый  
ярко-розовый BBL



IX

Эти фиолетовые и розовые хлоракридоны имеют максимальную прочность к свету (8), но малую прочность к кипячению со щелочью (2), и поэтому их рекомендуют только для крашения кускового товара. Если один атом галоида находится в положении 7, а два атома галоида в бензольном ядре (один из них в положении 9 или 11), то яркость красителя увеличивается; так, например, 7,9,10,11,12-пентахлорпроизводное является интенсивным и ярким красным кубовым красителем.<sup>156</sup> Ди- и трихлорпроизводные акридона I — красители от оранжевого до красного цвета, стойкие к кипячению со щелочью (например, соединение IX)<sup>157</sup> получают конденсацией 1-хлорантрахинон-2-карбоновой кислоты (VIII) с 2,5-дихлор- или трихлоранилином и последующей циклизацией промежуточно образовавшейся карбоновой кислоты.

Красители от красного до фиолетового цвета, получаемые циклизацией 1-(2'-фенокси)-анилиноантрахинон-2-карбоновой кислоты, обладают хорошей прочностью к свету и кипячению.<sup>158</sup> Введение двух атомов хлора в молекулу красителя этого типа приводит к образованию розового красителя (Индантреновый ярко-розовый BL), синтезируемого с помощью реакций,<sup>5, 159</sup> приведенных в схеме 5; этот краситель более прочен к свету, чем Индантреновый ярко-розовый R<sup>160</sup> и, кроме того, имеет перед ним то преимущество, что не ослабляет прочности волокна при инсоляции. Индантреновый ярко-розовый BL выпускается специально для крашения драпировочных тканей.

Производные акридона с карбоксильной группой в бензольном ядре, которые могут быть использованы для ацилирования аминокантрахинонов, получают конденсацией 1-хлорантрахинон-2-карбоновой кислоты с аминокантрахиноновой кислотой и последующей циклизацией.<sup>161</sup> Индантреновый оранжевый RR, обладающий исключительной прочностью ко всем воздействиям (к свету 7—8, к хлору 5; кипячению с содой 4) и не ослабляющий прочности волокна при инсоляции, получают следующим способом: 1-нитроантрахинон-2-карбоновую кислоту конденсируют с *n*-аминобензойной кислотой в водном растворе в присутствии окиси магния, циклизуют в акридон действием хлористого тионила, переводят карбоксильную группу в положение 10 в хлорангидридную и, наконец, конденсируют хлорангидрид с 1-амино-5-бензаминантрахиноном. Из-за сложности производства этого красителя он не запланирован фирмой IG к выпуску в промышленном масштабе.<sup>3</sup>

<sup>155</sup> Согласно мнению Фокса, *J. Soc. Dyers Colourists* 65, 515 (1949), Каледон красно-фиолетовый 2RN состоит в основном из 9,10,11-трихлорпроизводного акридона (I).

<sup>156</sup> IG, англ. пат. 399491; герм. пат. 582169.

<sup>157</sup> IG, англ. пат. 366055.

<sup>158</sup> IG, англ. пат. 458166.

<sup>159</sup> BIOS 1068.

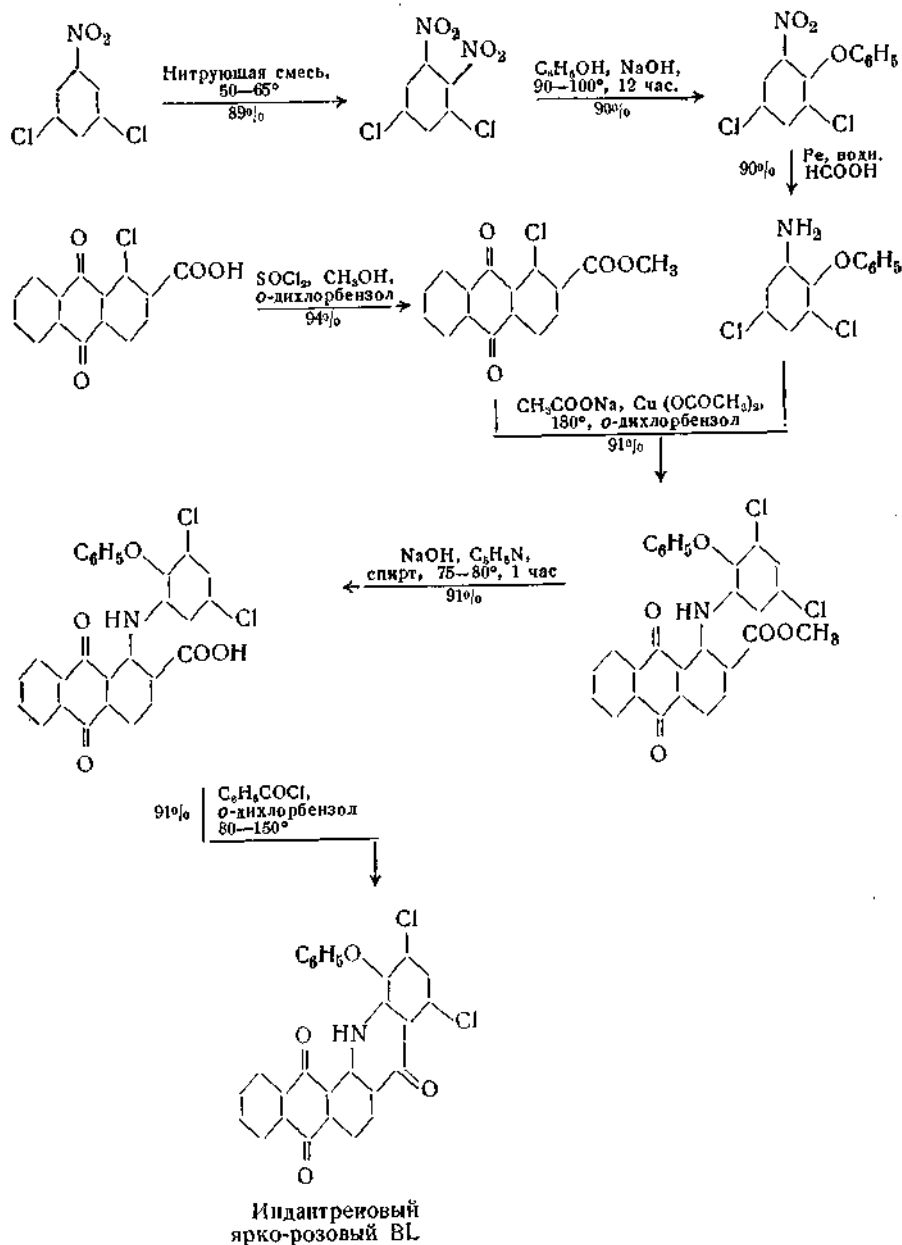
<sup>160</sup> См. гл. XXXIII.

<sup>161</sup> Wuertz and du Pont, ам. пат. 1950348.

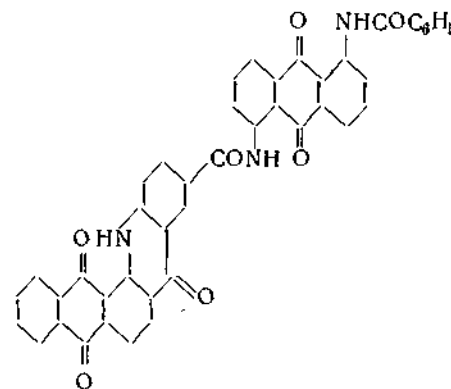
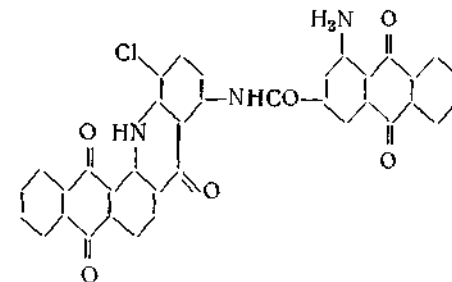


## СХЕМА 5

## Синтез Индантренового ярко-розового ВЛ



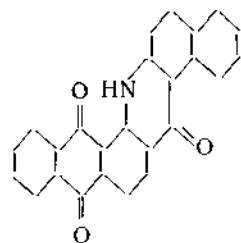
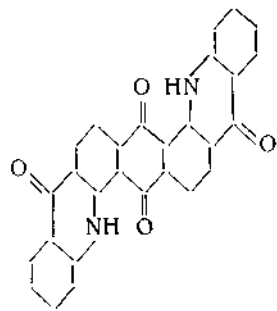
Сочетая акридон типа I с  $\alpha$ -аминоантрахиноном через -NHCO-группу, получают краситель цвета бордо (Индантреновый бордо ВВ).<sup>3</sup>

Индантреновый  
оранжевый RRИндантреновый  
бордо ВВ

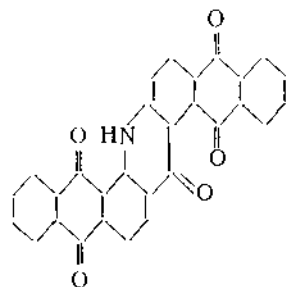
Нафталиновый аналог акридона I, Индантреновый красный RK (BN, BASF; CI 1162) получают в одну стадию нагреванием 1-нитроантрахинон-2-карбоновой кислоты,  $\beta$ -нафтиламина (2 моля), треххлористого (или трехокси) мышьяка в *o*-дихлорбензоле. Странно, что тогда как  $\beta$ -нафтиламинопроизводное было давно известно и применялось в течение долгого времени (Люттрингхауз, 1910), изомерное ему соединение, полученное из  $\alpha$ -нафтиламина, описано много позднее (1937) как исходное соединение для получения красителей цвета бордо, фиолетового, коричневого, оливково-зеленого и серого путем введения соответствующих заместителей.<sup>162</sup> Зеленые, оливковые и коричневые красители получают обработкой *o*-карбоксиянтрахинониламинопирена галондородной кислотой, нитрованием, галондированием и т. д.<sup>163</sup>

Конденсацией 1,5-дихлорантрахинона с калиевой солью антрахиноновой кислоты и циклизацией под действием серной кислоты или хлорсульфоновой кислоты получают бисакридон, Индантреновый фиолетовый BN (RN, BASF; CI 1163) (Ульманн, 1909); в более чистом виде этот краситель выпускают под названием Индантреновый фиолетовый FFBN

<sup>162</sup> Ciba, англ. пат. Appl. 797/1937.<sup>163</sup> Ciba, англ. пат. 504562; 525795.

Индантреновый  
красный RKИндантреновый  
фиолетовый RN

Яркий оранжевый краситель, Индантреновый оранжевый F3R, в молекуле которого два антрахиноновых ядра связаны через пиридоновое кольцо, обладает наивысшей прочностью к кипячению со щелочью (5) из всех имеющихся в продаже акридонов. Его получают взаимодействием 1-нитроантрахинон-2-карбоновой кислоты с  $\beta$ -аминоантрахиноном в кипящем *o*-дихлорбензоле в присутствии углекислого натрия и циклизацией под действием серной кислоты.<sup>164</sup> Выпускавшийся ранее Индантреновый оранжевый F3R

Индантреновый  
оранжевый F3R

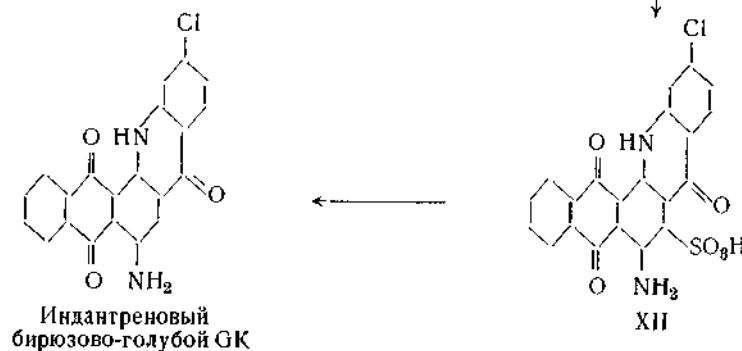
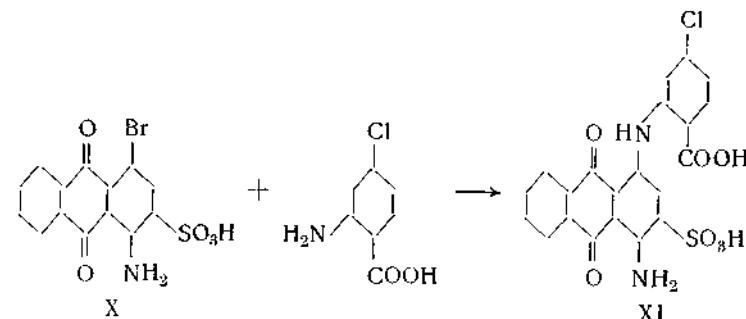
является, по-видимому, гомологом современного красителя того же названия с метильной группой в одном из антрахиноновых ядер. Этот краситель получался с помощью ряда последовательных реакций, причем первой являлась конденсация фталевого ангидрида с толуолом.<sup>20, 165</sup> Красно-коричневые, сине-зеленые и серые красители получают двойной циклизацией продуктов конденсации *o*-хлорантрахинонкарбоновой кислоты с 2-(3'-аминобензоил)-бензойной

<sup>164</sup> См. также BASF, герм. пат. 279867.

<sup>165</sup> BASF, герм. пат. 237546; 268219.

кислотой, содержащей соответствующий заместитель в положении 4'.<sup>166</sup> Описаны бензоиламинопроизводные<sup>167</sup> изомера Индантренового оранжевого F3R, образующиеся, например, циклизацией 5-бензамино-1,1'-диантримид-2'-карбоновой кислоты.

Красители простого типа, представителями которых являются соединения I и Индантреновый фиолетовый RPK, значительно изменяются при введении в их молекулы аминогруппы в положение 6. Этим способом были получены два ценных синих красителя: Индантреновый бирюзово-голубой GK и 3GK. Следует отметить, что в этом синтезе используется выпускаемая в большом масштабе 4-бром-1-аминоантрахинон-2-сульфокислота (X) (как промежуточ-



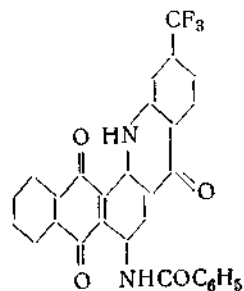
ный продукт для ряда ценных кислотных антрахиноновых красителей)<sup>168</sup> так что синтез анилиноантрахинона может проводиться

<sup>166</sup> JCI, англ. пат. 358421.

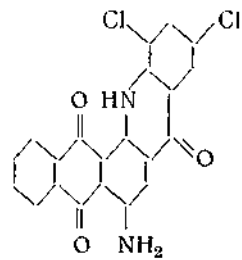
<sup>167</sup> American Cyanamid, англ. пат. 592970; 593655; ам. пат. 2449011; 2468605; 2492802; см. также ам. пат. 2463810; 2475521.

<sup>168</sup> См. гл. XXIX.

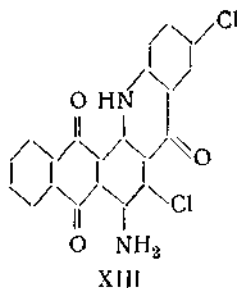
в водной среде. После циклизации соединения XI в акридон XII последний обрабатывают гидросульфитом и раствором едкого натра<sup>169</sup> примерно при 60° для удаления сульфогруппы; в некоторых случаях, например при нагревании с серной кислотой продукта конденсации соединения X с 4-трифторметилантрахиноновой кислотой, происходит как замыкание кольца, так и отщепление сульфогруппы.<sup>170</sup> Краситель, полученный бензоилированием аминотрифторметилпроизводного акридона I, служит добавкой к кубовому синему красителю, который фирма IG предполагает выпустить под названием Индантреновый синий для печати FG.<sup>5, 159, 171</sup> По-видимому, этот краситель будет с успехом применяться в ситцепечатании, так как он близок по оттенку Индантреновому синему RSN, хорошо вытравляется и обладает хорошей прочностью к хлору. Индантреновый бирюзово-голубой 3GK, полученный из соединения X и 3,5-ди-



Индантреновый синий  
для печати FG



Индантреновый  
бирюзово-голубой 3GK



XIII

хлорантрахиноновой кислоты<sup>172</sup> более прочен к кипячению с содой (4), чем Индантреновый бирюзово-голубой GK (2—3). Индантреновому синему 8GK приписывают структуру XIII.<sup>19, 173</sup> Индантреновый бирюзово-голубой 3GK имеет более зеленоватый оттенок, чем краситель XIII (ST Erg. II, стр. 204); Индантреновый синий 8GK можно синтезировать конденсацией 2,4-дихлор-1-аминоантрахинона с 5-хлорантрахиноновой кислотой и циклизацией под действием серной кислоты.<sup>172</sup> Несмотря на то, что атом хлора в β-положении в антрахиноновом ядре обычно гораздо труднее отщепляется при восстановлении, чем атом хлора, находящийся в α-положении, атомы хлора или брома в положении 7 молекулы акридона типа XIII отщепляются при восстановлении, и поэтому такие красители не представляют практической ценности.<sup>172</sup> Красители этого ряда, в молекуле которых в положении 7 нет атома галоида, могут быть получены конденсацией 2-хлор-4-бром-1-аминоантрахинона с антрахиноновой кислотой, последующей циклизацией, обработкой щелочным раствором гидросульфита и окислением.<sup>174</sup>

Введение атома галоида в положение 9 улучшает прочность красителя к кипячению со щелочью, вероятно, благодаря его способности препятствовать энוליзации соседней карбонильной группы.<sup>175</sup>

*n*-Хлорпроизводное Индантренового бирюзово-голубого GK также является синим красителем.<sup>176</sup> 6-Амино- или 6-бензоиламинопроизводные акридона I с SO<sub>2</sub>R-группой (где R — алкильный или арильный остаток) в бензольном ядре, ацильной или акридоновой группой в молекуле, являются красителями, ровно красящими в синий или фиолетовый цвет с исключительной прочностью к свету.<sup>177</sup> 6-Цинамоиламинопроизводное акридона I обладает превосходной прочностью.<sup>178</sup> Красители с 6-ациламиногруппой в молекуле и атомами хлора в положениях 9, 11, 12 — синего цвета и ровно окрашивают хлопок и вискозу. Наличие 1,4-бензоиламиногрупп и атома хлора в положении 12 повышает прочность синих красителей к хлору.<sup>179</sup> Красители типа XIV могут быть получены конденсацией

<sup>172</sup> Joshi, Tilak, Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci. 32A, 201 (1950), 2,4-Дихлор-1-аминоантрахинон, применяемый в качестве промежуточного продукта для антрахиноновых кислотных и кубовых красителей, может быть синтезирован хлорированием α-аминоантрахинона в ледяной уксусной кислоте; Bedekar, Venkataraman, англ. пат. 634645—6.

<sup>173</sup> IG, герм. пат. 531013; см. также Friedländer 20, 1272 (1933).

<sup>174</sup> Lodge and ICI, англ. пат. 587006.

<sup>175</sup> IG, англ. пат. 491525; см. также Annual Repts. Soc. Chem. Ind. London, 24, 126 (1939).

<sup>176</sup> General Aniline and Film, англ. пат. 633132.

<sup>177</sup> Heslop, Irving, Livingston and ICI, англ. пат. 586999; 587010; ам. пат. 2470032; 2481744.

<sup>178</sup> Ciba, ам. пат. 2466960; см. также Sandoz, швейц. пат. 258766—7.

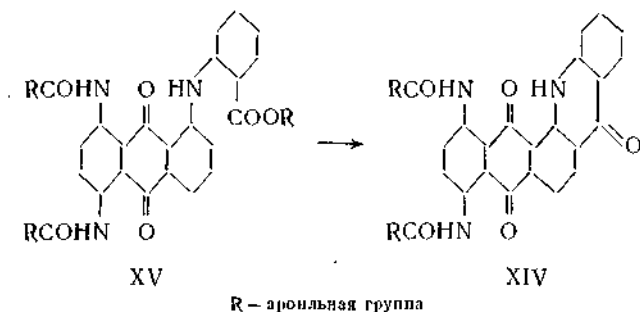
<sup>179</sup> IG, герм. пат. Anm. J. 44742; IG, англ. пат. 399182; см. также Ciba, англ. пат. 592268; 593804 604981.

<sup>169</sup> Neresheimer, ам. пат. 1207981; фирма Allied Chemical and Dyestuff, ам. пат. 2321767, предлагает применять фурфуролальдегид.

<sup>170</sup> IG, англ. пат. 495375.

<sup>171</sup> См. также IG, франц. пат. 837183; ам. пат. 2204232.

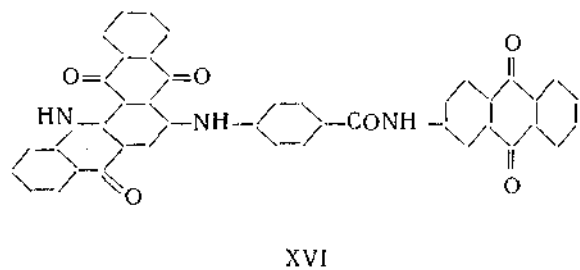
5-амино- или 5-галондо-1,4-бисароиламиноантрахинона с *o*-галондо- или аминобензойной кислотой или эфиром этой кислоты и последующей циклизацией образовавшегося соединения XV.



Для того чтобы предотвратить отщепление ароматных групп, циклизацию следует вести в очень мягких условиях, что предпочтительно осуществляется восстановлением промежуточно образовавшегося эфира щелочным раствором гидросульфита.<sup>180</sup>

До последнего времени в торговом ассортименте антрахиноновых кубовых красителей имелись лишь зеленые красители с синеватым оттенком, а чистые или желтовато-зеленые тона можно было получить только смешением с желтым красителем. По этой причине, а также по своему строению большой интерес представляет<sup>181</sup> краситель Индантреновый зеленый 4G (схема 6),<sup>3</sup> являющийся производным хинолина. Этот краситель красит в зеленый цвет из коричневого гидросульфитного куба; прочность к свету 7, к хлору 4—5, к кипячению с содой 4.

Конденсацией синего 6-аминопроизводного акридона I с 2-*n*-бромбензоиламиноантрахиноном получают соединение XVI, являю-

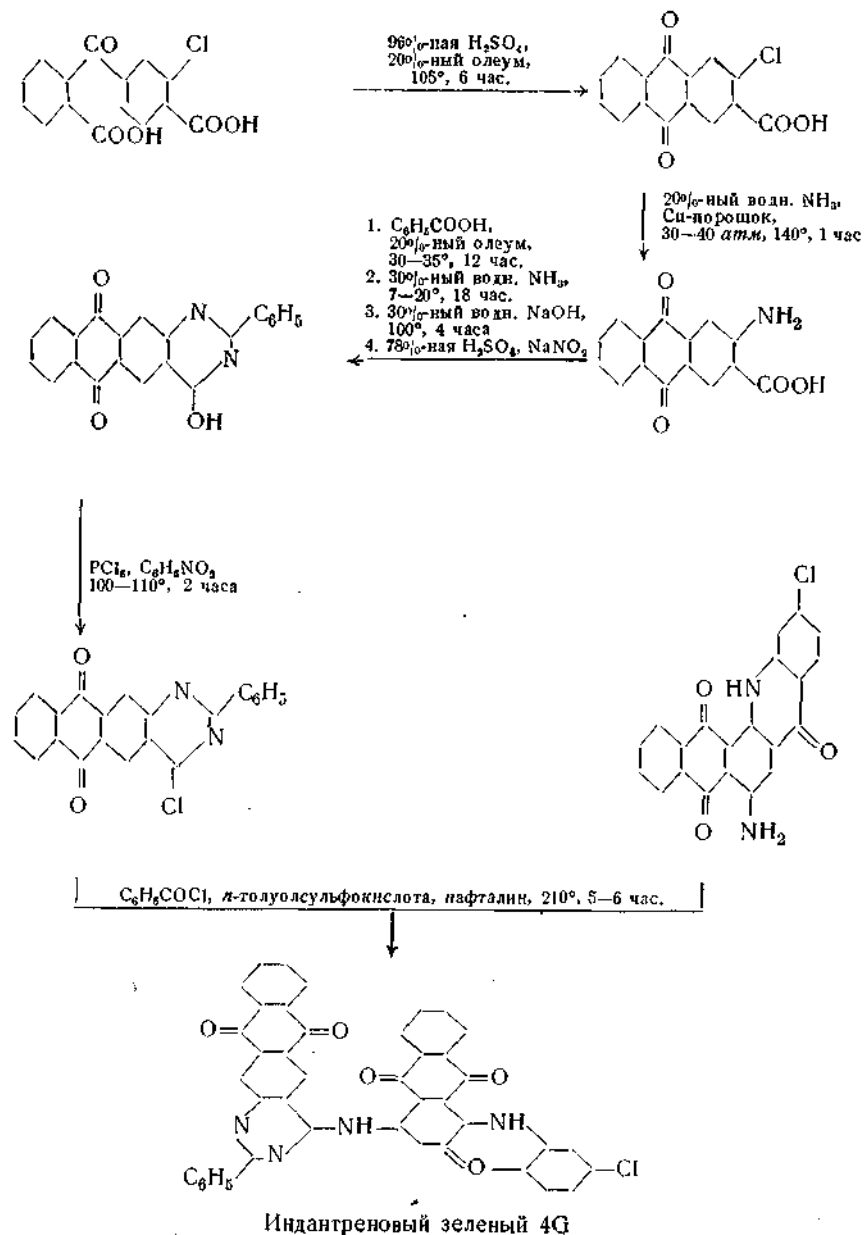


<sup>180</sup> IG, англ. пат. 421591.

<sup>181</sup> Ср. IG, англ. пат. 476599; 494168; ам. пат. 2187812.

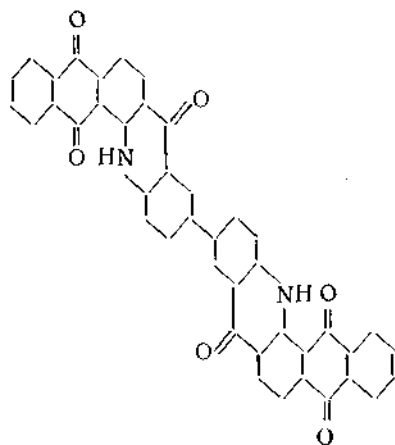
## СХЕМА 6

## Синтез Индантренового зеленого 4G



щеется ярким, чисто зеленым красителем.<sup>182</sup> При конденсации 6-аминопроизводного акридона I с 2-(4-бromo-1-нафтил)-антрахинон-2,3'-оксазолом образуется желтоватый оливково-зеленый краситель.<sup>183</sup> Желтовато-зеленые красители получают конденсацией 1-хлорантрахинон-2-карбоновой кислоты с 8-амино-3-алкоксипирином и циклизацией образующегося промежуточного продукта.<sup>184</sup>

Индантреновый красно-коричневый R является смесовым красителем, получаемым общим методом, принятым для синтеза антрахинонакридонов; но реакция проходит в ожидаемом направлении только примерно на 20%. Установлено, что если нагревать 1-нитроантрахинон-2-карбоновую кислоту с бензидином, окисью магния и водой, а затем нагреть продукт реакции с серной кислотой для циклизации, то карбоновая кислота все еще сохраняется. При нагревании с 2%-ным раствором едкого натра под давлением при температуре около 160° в течение нескольких часов происходит декарбоксилирование с образованием красителя, красящего из красно-коричневого куба в прочный красно-коричневый цвет (прочность к свету 6, к кипячению с содой 3—4; вероятно, он представляет собой смесь дифталоилдиакридонила (XVII) (23%), акридонилцерамидона (XVIII) (70%) и дидерамидонила (XIX) (7%).<sup>4</sup>

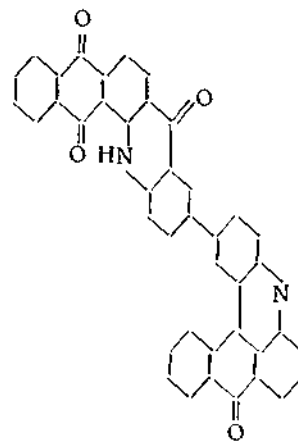


XVII

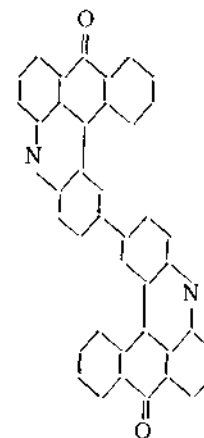
<sup>182</sup> Fairweather and ICI, англ. пат. 584819.

<sup>183</sup> Irving and ICI, англ. пат. 614786; см. также IG, франц. пат. 835268.

<sup>184</sup> Ciba, швейц. пат. 216314—7.

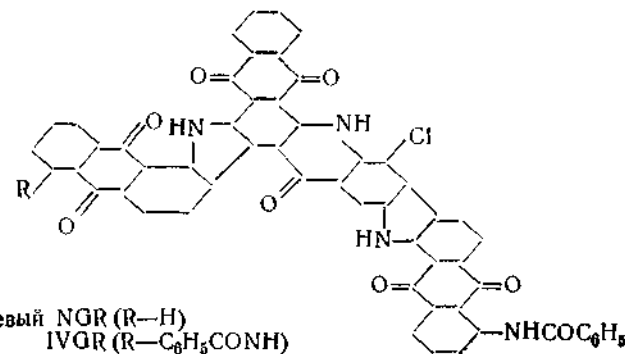


XVIII



XIX

Индантреновый коричневый 3GT, являющийся антрахинон-акридон-карбазолом,<sup>185</sup> получают конденсацией Индантренового красно-фиолетового RRK или трихлорпроизводного акридона I с одним молекул 1-амино-5-бензоиламиноантрахинона и циклизацией продукта конденсации, с образованием карбазолового кольца.<sup>4</sup> Этот краситель обладает наибольшей прочностью ко всем воздействиям в ряду акридонов (к свету 7—8, к хлору 5, к кипячению с содой 4—5). Индантреновый коричневый NGR и IVGR являются родственными красителями с акридоновым и двумя карбазоловыми кольцами в молекуле. Индантреновый коричневый IVGR является производным Индантренового коричневого NGR, отличаясь от него тем, что в приведенной ниже формуле R в первом случае является C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CONH, а во втором — H

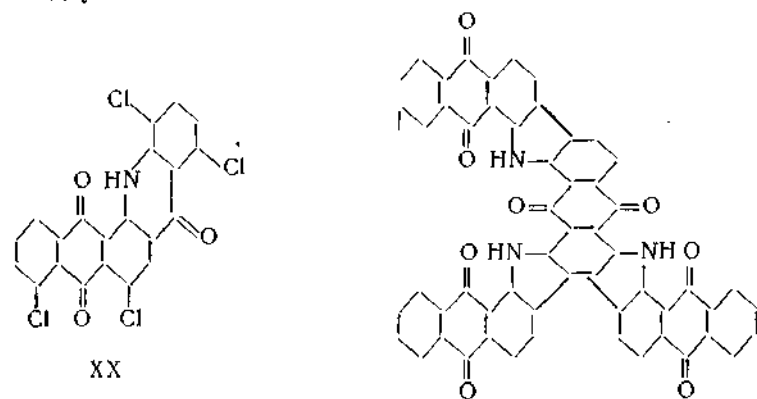


Индантреновый коричневый NGR (R—H)  
IVGR (R—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONH)

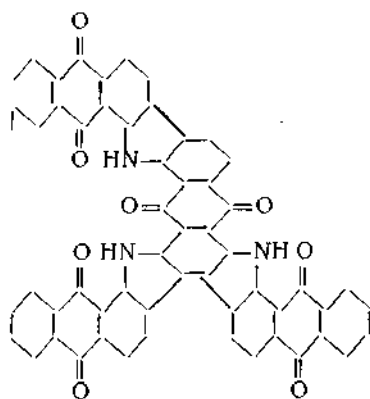
<sup>185</sup> Ср. IG, герм. пат. 465835; 509423—4; 513045; 513475.

Синтез этих красителей осуществляют конденсацией 6-бром-10,12-дихлорпроизводных акридона I с одним молем  $\alpha$ -аминоантрахинона и одним молем 1-амино-5-бензоиламиноантрахинона или двумя молями последнего и циклизацией.

Недавним и большим достижением фирмы IG является краситель цвета хаки, Индантреновый хаки GR, который превосходит Индантреновый хаки GG по растворимости, эгализирующей способности и прочности к мерсеризации, стирке, кипячению со щелочью и поту.<sup>189</sup> Подобно Индантреновому коричневому NGR и IVGR — это смесовой карбазол-акридон; он получается следующим способом: конденсацией 1-нитроантрахинон-2-карбоновой кислоты с 2,5-дихлоранилином под действием хлористой серы и хлористого сульфурла в присутствии вода получают дихлоракридон, который хлорированием переводят в тетрахлорпроизводное (XX), а затем конденсируют с двумя молями  $\alpha$ -аминоантрахинона и циклизуют.



XX



Индантреновый хаки GR

В патентной литературе описано много примеров смешанных карбазол-акридоновых соединений.<sup>186</sup> Так, например, акридон, содержащий в молекуле антримидную группу (продукт конденсации 6-аминопроизводного акридона I с 1-хлор-4-бензоиламиноантрахиноном), может быть циклизован в карбазол.<sup>187</sup> Коричневые и серые красители с очень хорошей прочностью к свету и отбеливающим веществам получают конденсацией акридона I, содержащего *n*-бромбензоиламиногруппу в положении 6, и антрахинон-карбазола, содержащего в молекуле аминогруппу,<sup>188</sup> аналогичным способом синтезируют антрахиноновые красители следующего строения: RNHR'NHR'', где R — акридон I, присоединенный в 1, 2, 3, 4, 6 или 7-положении к NH-группе; R' = COR''' или R'''CO (R''' — ариленовый радикал); R'' — антрахинон-карбазольное производное 1-ариламино-

<sup>186</sup> См. также Max, Randall, англ. пат. 627519; ам. пат. 2467561.

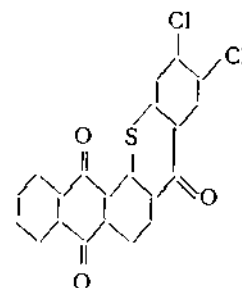
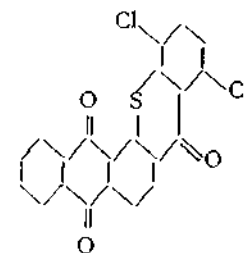
<sup>187</sup> du Pont, ам. пат. 2036663; Dettwyler and du Pont, ам. пат. 2373817.

<sup>188</sup> Lo, dge and ICI, англ. пат. 566872; см. также ICI, ам. пат. 2414155.

антрахинона, присоединенное в положении 4, 5 или 8 к NH-группе. Карбазолы из триантримидов с акридоновой группой в одном из ядер (например 1(N),2-бензакридонил-5,5',1',1''-, 5,8',1',1''- и -8,5',1',1''-триантримиды) являются коричневыми красителями с высокой прочностью. Триантримиды получают аналогичным методом конденсацией 1 моля 1-аминоантрахинона и 1 моля 4-аминопроизводного акридона I с 1,5-дихлорантрахиноном.<sup>189</sup>

## ТИОКСАНТОНЫ

Тиоксантоны представляют собой очень небольшой класс соединений, похожих на акридоны по структуре и методу получения, но отличающихся от них более светлыми тонами и меньшей красящей способностью. В качестве представителей красителей этого класса можно назвать Индантреновый золотисто-оранжевый GN (CI 1164) и Индантреновый желтый GN экстра (CI 1165), которые теперь уже не выпускаются.

Индантреновый  
золотисто-оранжевый GNИндантреновый желтый GN  
экстра

Эти красители получают конденсацией 1-хлорантрахинон-2-карбоновой кислоты с 3,4- и соответственно с 2,5-дихлортиофенолом и последующей циклизацией продуктов конденсации серной кислотой.<sup>190</sup> Оранжевые и красные кубовые красители с хорошей прочностью к хлору и свету, обладающие необходимыми свойствами для применения их в печати, получают конденсацией 6-аминопроизводного Индантренового золотисто-оранжевого GN с 1-хлор-4- или -8-бензоиламиноантрахиноном и последующей циклизацией с образованием карбазолового кольца под действием хлористого алюминия в пиридоновом или нитробензольном растворе.<sup>191</sup> Недавно описаны<sup>192</sup> кубовые красители оранжевого и коричневого цвета с антрахиноновой, тиоксантоновой и карбазоловой кольцевыми системами в молекуле.

<sup>189</sup> Miller and Allied Chemical and Dyestuff, ам. пат. 2315537.

<sup>190</sup> BASF, герм. пат. 243750; 258561; см. также IG, герм. пат. 475688; 516398.

<sup>191</sup> Dettwyler and du Pont, англ. пат. 561754; см. также du Pont, ам. пат. 2344981.

<sup>192</sup> Max, Randall and General Aniline and Film, ам. пат. 2428758—9; 2495014.

## АНТРАХИНОНАЗИНЫ (ИНДАНТРОНЫ)

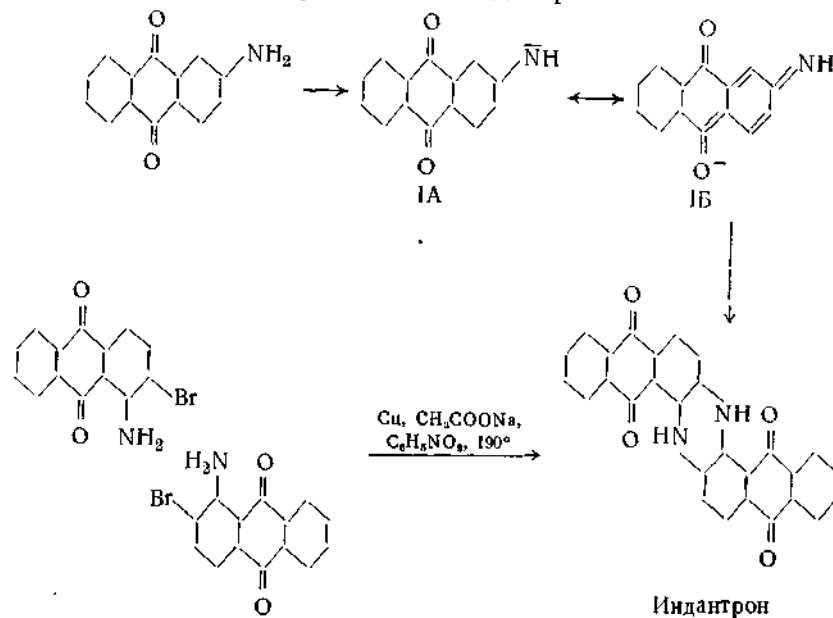
Индантрон (Бон, 1901; CI 1106) — первый антрахиноновый кубовый краситель, который все еще производится в большом количестве. Наиболее распространены следующие торговые названия его: синий R, RS, RSN или RNS с префиксом Индантреновый, Каледоновый и т. д., которые применяются различными фирмами для красителей этого класса.

Окраски Индантроном на хлопке чрезвычайно прочны к свету и кипячению, однако прочность к хлору низка, и красивый красновато-синий цвет переходит в неприятный зеленовато-синий. Несмотря на этот недостаток, Индантрон широко применяется, так как дает очень красивые выкраски, не получаемые иными красителями.

Индантрон получают щелочным плавлением β-аминоантрахинона; это — сложная реакция, и наряду с индантроном образуется большое число побочных продуктов; тем не менее, строение индантрона точно установлено анализом и несколькими однозначными синтезами.<sup>193</sup> На основании данных элементарного анализа и определения молекулярного веса по депрессии температуры кипения хинолина установлено, что суммарная формула индантрона  $C_{28}H_{14}O_4N_2$ ; эта формула указывает, что краситель образуется из двух молекул β-аминоантрахинона с потерей четырех атомов водорода ( $2C_{14}H_9O_2N \rightarrow C_{28}H_{14}O_4N_2 + 4H$ ). Отсутствие первичной аминогруппы и азогруппы, что определено известными реакциями, а также замечательная стабильность этого соединения говорят о том, что атомы азота находятся в кольцевой системе, возможно, в виде 1,4-диазина. Справедливость этого доказана синтезом. Так, например, Бон (1903) получил индантрон нагреванием 1-амино-2-бромантрахинона в нитробензольном растворе по реакции Ульманна. Шолль<sup>193</sup> высказал предположение, что образованию индантрона при сплавлении β-аминоантрахинона с едким кали, вероятно, предшествует образование дигидропроизводного 2-амино-1,2'-диантрахинониламида. В подтверждение теории Шолля об образовании индантрона и флавантрона Люлек нашел, что 2,2'-гидразоантрахинон подвергается семициновой перегруппировке в 2-амино-1,2'-диантрахинониламид и 2,2'-диамино-1,1'-диантрахинонил; из первого образуется индантрон, а из последнего флавантрон (см. гл. XXXII).<sup>193</sup>

Механизм образования индантрона из β-аминоантрахинона заключается в отщеплении атома водорода от аминогруппы и конденсации в Индантрон. Резонансная стабилизация отрицательно заряженного иона IA под влиянием структуры IB объясняет отталкива-

ние протона от β-аминоантрахинона и внутримолекулярную конденсацию ионов IB с образованием индантрона.<sup>194</sup>



О родственности индантрона с 1,2'-диантримидом свидетельствует тот факт, что 1,2'-диантримид может быть превращен нитрованием, восстановлением и отщеплением аминогруппы в индантрон. Сплавлением β-аминоантрахинона со щелочью и окислителем в определенных условиях получают 2-амино-1-оксиантрахинон и 2-амино-1,2'-диантримид; последний при дальнейшей обработке превращается в индантрон.<sup>195</sup>

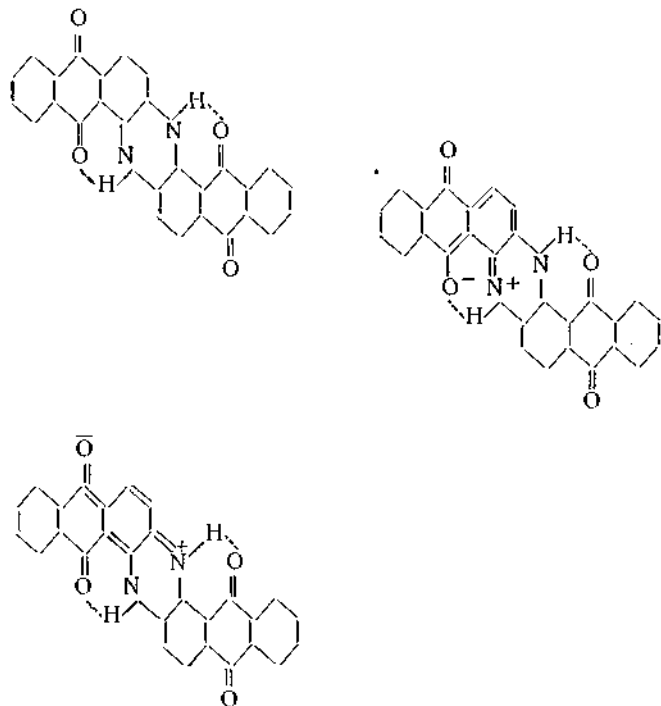
Индантрон плохо растворим в большинстве растворителей, но может быть перекристаллизован из хинолина или *o*-дихлорбензола в виде характерных кривых игл с ярким медным блеском. Это очень стойкое вещество, не разлагающееся при нагревании до 500°.

<sup>194</sup> Bradley (частное сообщение) провел недавно большую экспериментальную работу по изучению механизма образования индантрона и флавантрона. Он тоже предполагает, что на первой стадии реакции образуется ион IA; присоединение β-аминоантрахинона в положение 1 приводит к образованию 2-амино-1,2'-антримиды и затем индантрона. Он предполагает, что на промежуточной стадии образования флавантрона происходит изомеризация иона IA в β-аминоантрахинон с отрицательным зарядом в положении 1, а затем присоединение β-аминоантрахинона с образованием 2,2'-диамино-1,1'-диантрахинонила. См. также Bradley и сопр., ICI 2120 и сл. (1951).

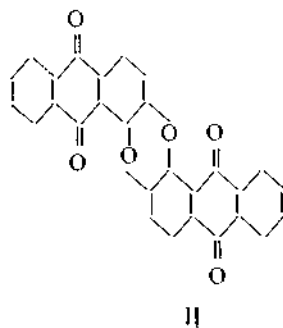
<sup>195</sup> Tanaka, J. Chem. Soc. Japan 56, 192 (1935); см. также Wittenberger, Österr. chem. Ztg. 50, 58 (1949).

<sup>193</sup> Schöll и сопр., Monatsh. 32, 1035 (1911); Ber. 36, 3410, 3427, 3710 (1903); 40, 320, 326, 390, 395, 924, 933 (1907); Bohm, Ber. 36, 1258 (1903); 43, 999 (1910); Kaufler, Ber. 36, 930, 1721 (1903); см. также Lulek, J. Soc. Dyers Colourists, 43, 370 (1927).

а также при нагревании с концентрированной соляной кислотой до 400° и при сплавлении с едким кали при 300°. Интенсивный синий цвет индантрона и его стабильность могут быть объяснены резонансом указанных и многих других структур.



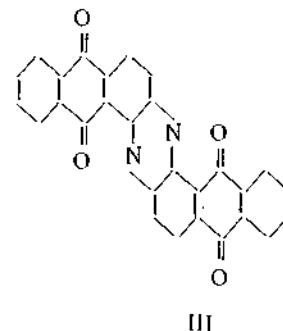
Диоксиновый аналог (II) индантрона, желтый краситель,<sup>196</sup> может быть получен нагреванием ализарина с 1,2-дихлорантрахиноном при 300° в присутствии слабой щелочи.



II

<sup>196</sup> IG, англ. пат. 386773.

При восстановлении индантрона фосфором и иодистым водородом или при перегонке с цинковой пылью образуется антразин. Шолль выделил также промежуточные продукты восстановления. При окислении хромовым ангидридом в кипящей ледяной уксусной кислоте одно антрахиноновое ядро разрывается и образуется 2,3-диокси-7,8-фталоилхиноксалин с 50%-ным выходом (см. ниже); его структура установлена синтезом, осуществляемым конденсацией 1,2-диаминоантрахинона со щавелевой кислотой при температуре около 170°.<sup>197</sup> При осторожном окислении индантрона, например раствором гипохлорита, образуется желтовато-зеленый азин (III), чем и объясняется малая прочность индантрона к отбеливанию; при обработке окрашенного волокна гидросульфитом синий цвет исходного красителя восстанавливается.



III

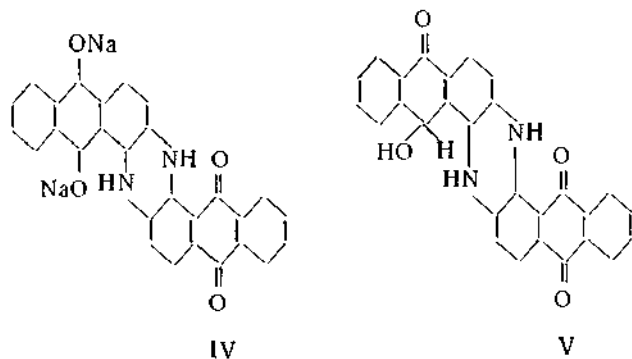
Несмотря на то, что в молекуле индантрона имеются два антрахиноновых ядра, для превращения его в лейкосоединение требуется только два водородных атома (или два эквивалента восстановителя, например гидросульфита и щелочи); этим он отличается от других полиантрахиноноидных кубовых красителей, которые обычно в процессе образования куба присоединяют столько атомов водорода, сколько имеется карбонильных групп.

Крашение индантроном производят горячим или IN методом, и при соответствующих условиях восстановления гидросульфитом и едким натром образуется динатриевая соль дигидропроизводного, которой Шолль приписал строение IV; куб окрашен в синий цвет и имеет хорошее сродство к хлопку. В процессе приготовления куба индантрона и нанесения его на волокно необходимо тщательно регулировать концентрацию красителя, гидросульфита и едкого натра, а также температуру. Динатриевая соль дигидро- (или обычного лейко) производного индантрона малорастворима и может выпасть

<sup>197</sup> Scholl, Edlbacher, Ber. 44, 1727 (1911).



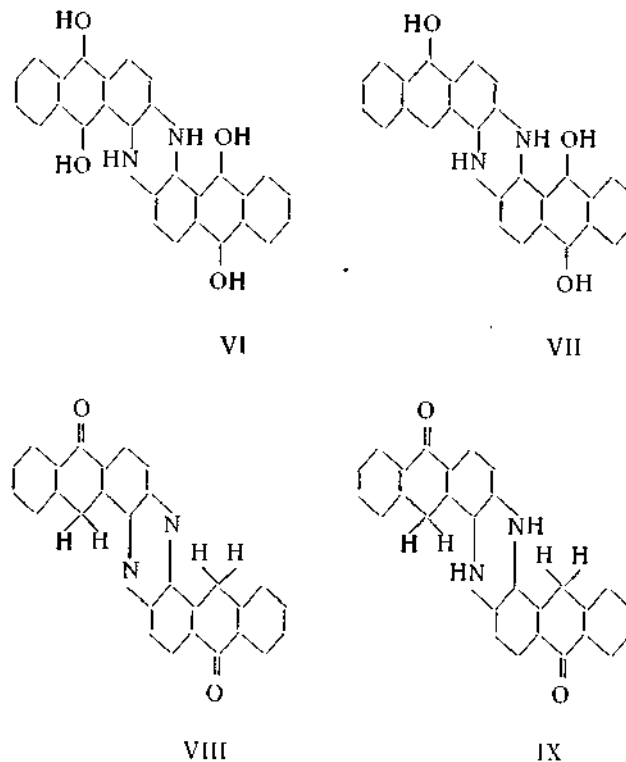
из раствора, если концентрация красителя слишком высока. При недостатке едкого натра лейкоиндантрон изомеризуется в еще менее растворимую форму, вероятно оксантрон (V);<sup>198</sup>



поэтому необходимо поддерживать соответствующую концентрацию едкого натра. Крашение ведут при температуре около 60°; если температура выше, то в результате более глубокого восстановления получают тупые оттенки и ткань хуже прокрашивается. При наличии избытка щелочи в конце процесса крашения, по завершении окисления лейкосоединения воздухом образуются более тупые и более зеленые оттенки в результате частичного окисления красителя в азин (III); поэтому щелочь должна быть отмыта сразу же после крашения, до окисления воздухом. Часто для получения более ярких и красноватых оттенков к мыловочной ванне добавляют гидросульфит или глюкозу.

При более глубоком восстановлении индантрона, идущем дальше образования нормального лейкосоединения, синий кубовый раствор изменяет свой цвет в желто-коричневый. Шолль показал, что в зависимости от природы и количества восстановителя, температуры и времени могут образоваться различные продукты; некоторые из них, как он предполагает, являются соединениями VI, VII и VIII. Однако Мюллер нашел, что при 90° требуется четыре моля гидросульфита (или восемь атомов водорода) для образования конечного продукта, которому он поэтому приписал формулу IX; это соединение нерастворимо и неспособно снова окисляться в индантрон.<sup>199</sup> Желтовато-коричневый раствор четырехнатриевой соли тетрагидропроизводного VI лишь частично превращается в индантрон при окислении кисло-

родом воздуха, и эта соль обладает малой субстантивностью к целлюлозе.



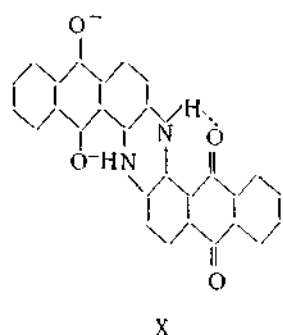
Строение синего дигидропроизводного индантрона представляет большой интерес. Хотя образование продуктов неполного восстановления других кубовых красителей, содержащих более одного антрахинонового ядра, а также образование семихинона из самого антрахинона и его производных доказано, индантрон отличается от других дихинонов тем, что требует значительно больше энергии для восстановления дигидросоединения в тетрагидросоединение. Стабильность дигидропроизводного индантрона объясняется наличием, кроме резонанса, постулируемого для других красителей, содержащих две антрахиноновые кольцевые системы, еще резонанса ионных структур X и XI.<sup>200</sup>

Таким образом, свойства индантрона и его обычного лейкопроизводного объясняются наличием двух иминогрупп дигидропиризинового кольца.

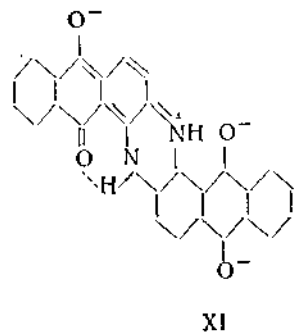
<sup>198</sup> См. Brassard, J. Soc. Dyers Colourists 59, 127 (1943).

<sup>199</sup> Melland Textilber. 28, 93 (1947).

<sup>200</sup> См. гл. XXX.



X



XI

**Промышленные способы получения.** Несмотря на то, что синяя щелочная соль лейкоиндантрона легко образуется при сплавлении β-аминоантрахинона с едким кали при температуре около 220°, однако для получения максимального выхода индантрона (индантрена А) необходимо тщательно регулировать условия ведения процесса, так как основная реакция сопровождается побочными реакциями, приводящими к образованию побочных продуктов. При слишком низкой температуре плавления образуется алizarин, при более высокой температуре — коричневые, растворимые в щелочи продукты, а при еще более высокой температуре — желтый флавантрон.<sup>201</sup> Кроме того, всегда образуется второе синее вещество — индантрен В, не обладающее красящей способностью. Маки, подробно изучивший индантеновую плавку, рассматривает индантрен В как смесь сине-серого и серо-зеленого соединений; последний был назван индантеном С.<sup>202</sup> Индантрен В более растворим в органических растворителях (например в нитробензоле), чем индантены А и С. Танака<sup>195</sup> описывает индантрен В как зеленое вещество, имеющее строение дигидро-2'-амино-2,1'-диантрахинонилами́на.<sup>203</sup> Индантрен В легко отделяется от индантрона, так как диантеновая соль обычного лейкоиндантрона значительно менее растворима; кроме того, образование индантрена В почти полностью исключается при добавлении окислителя. Одинаковые температурные условия и концентрация реагентов по всей реакционной массе, несомненно, благоприятствуют получению воспроизводимых результатов; кроме того, в качестве разбавителей рекомендуется добавлять такие вещества, как фенол, уксуснокислый натрий, глюкозу и протеин сои.<sup>204</sup> Поэтому во многих патентах, посвященных производству индантрона,

<sup>201</sup> См. гл. XXXII.

<sup>202</sup> Маки, J. Soc. Chem. Ind. Japan 36, Suppl. Binding, № 2, 44 (1933); см. также ссылку.<sup>193</sup>

<sup>203</sup> Брэдли, Лит, Стефенс, JCS 2166 (1951) утверждают, что Индантрен В является моно- или диоксипроизводным линейного изомера индантрона.

<sup>204</sup> Shimada, J. Soc. Chem. Ind. Japan 45, 6, 814, 817 (1942).

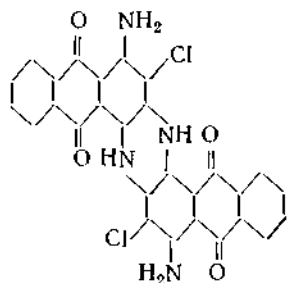
описывается добавление специфических окислителей и разбавителей, а также условия, сводящие до минимума образование побочных продуктов. Однако даже при наиболее благоприятных условиях максимальный выход индантрона достигает только 50% теоретического.<sup>205</sup> Для выделения относительно чистого индантрона обычно используют плохую растворимость щелочной соли лейкосоединения.

В процессе, предложенном фирмой IG для получения Индантенового синего RS, расплавленную смесь едкого кали (670 кг), едкого натра (270 кг) и воды (3—4 кг) загружают в реакционный аппарат из легированной стали (0,5% никеля). Добавляют безводный уксуснокислый натрий (220 кг), вытесняют из аппарата воздух азотом (давление в аппарате около 0,1 атмосферы), поднимают температуру смеси до 180° и подают шнеком β-аминоантрахинон (500 кг; 86—87%-ной чистоты) в течение 20 минут. Добавляют смесь нитрита натрия (60 кг), едкого кали (40 кг) и едкого натра (20 кг) в течение 2—3 часов. На этой стадии температуру плава поддерживают равной 220—225°. Реакционную массу выливают в чан с водой (11 000 л); остатки реакционной массы смывают из реактора водой (2000 л) и сливают в тот же чан. Смесь охлаждают до 45—48° и обрабатывают 15%-ным раствором гидросульфита (750 кг). После двухчасового перемешивания выкристаллизовавшуюся калиево-натриевую соль лейкоиндантрона отфильтровывают в атмосфере азота в закрытом вращающемся фильтре непрерывного действия и промывают слабым раствором гидросульфита при 25—30° до появления бледно-зеленой окраски фильтрата. Отфильтрованное лейкосоединение размешивают в гуммированном аппарате с водой (1000 л) и 50%-ным раствором едкого натра (20 кг) и окисляют воздухом при 60°. Краситель отфильтровывают, замешивают с водой (2000 л) и 96%-ной серной кислотой (80 кг), еще раз отфильтровывают на фильтрпрессе, промывают до нейтральной реакции и сушат. Выход красителя 56,5% от теории. Полученный краситель может непосредственно поступать в продажу под названием Индантеновый синий RS или после замешивания в пасту с Тамол-раствором, сушки в барабанной сушилке, смешения с углекислым натрием и диантенофосфатом и тонкого измельчения в мельнице Раймонда, — под названием Индантеновый синий RSN. Для более полной очистки индантрона Индантеновый синий RS растворяют в смеси 96%-ной серной кислоты и 20%-ного олеума, выливают в воду (повторяя эту операцию два раза) и выпускают в продажу под названием Индантеновый ярко-синий R (Каледоновый ярко-синий RN). Индантрон в особой физической форме, пригодной для подкраски лаков, бумаги, резины, получают частичным восстановлением глюкозой и повторным окислением, после чего его выпускают под названием Индантеновый синий GGSP (для бумаги) и Индантеновый синий GGLC (для лаков).<sup>3</sup>

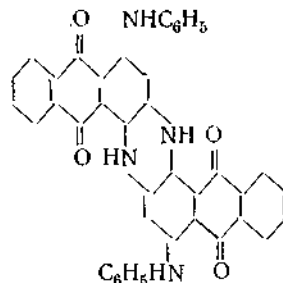
<sup>205</sup> Schwenk, Chem. Ztg. 52, 45 (1928).

1-Хлор-2-аминоантрахиноны могут быть превращены в индантроны конденсацией в присутствии катализатора (иодистая медь) и веществ, связывающих кислоту.<sup>206</sup> Метод, применяемый для синтеза Соледонового синего 2RC, пригоден также для получения чистого индантрона; так, например, при щелочном окислении дусерноокислого эфира 2-аминоантрагидрохинона образуется тетра-серноокислый эфир тетрагидроиндантрона, окислением которого в кислой среде получают индантрон.<sup>207</sup> Получены и охарактеризованы серноокислые эфиры как дигидро-, так и тетрагидроиндантрона; последний можно получить двумя методами: 1) обработкой индантрона в серном ангидриде и пиридине железными опилками<sup>207</sup> и 2) щелочным окислением дисерноокислого эфира 2-аминоантрахинона.<sup>208</sup>

**Производные индантрона.** Индантроневый синий 3GF получают конденсацией Индантронного синего RS с формальдегидом. Каледоновый синий 3G и Каледоновый ярко-синий 3G являются индантронами, с гидроксильными и сульфогруппами в молекуле; их получают обработкой Индантронного ярко-синего R 100%-ной серной кислотой и борной кислотой при 90—95° в течение 8—10 часов.<sup>20</sup> Аналогично синтезируют Индантроневый синий 3G (CI 1109; ST 1232), но отщепляют сульфогруппу действием 92—94%-ной серной кислоты при 120°; имеются также указания на то, что Индантроневый синий 3G может быть получен из неочищенного Индантронного синего RS так же, как Индантроневый ярко-синий 3G получается из Индантронного ярко-синего R. Индантроневый синий 5G (CI 1111), являющийся 4,4'-диоксииндантроном, образуется при самоконденсации 2-бром-1-амино-4-оксиантрахинона (Томашевский, 1903); этот краситель представляет малую практическую ценность, так как его зеленовато-синий цвет очень неустоек к хлору (1). Такую же малую ценность представляет и синеvато-зеленый краситель (Индантроневый зеленый 2B; Каледоновый зеленый 2B; CI 1116), образующийся при самоконденсации 2,3-дихлор-1,4-диаминоантрахинона.



Каледоновый зеленый 2B



Каледоновый зеленый RC

2,3-Дихлор-1,4-диаминоантрахинон получают действием хлористого сульфурила на лейкосоединение 1,4-диаминоантрахинона в нитробензоле при 35—45°. Каледоновому зеленому 2B присущ еще и тот недостаток, что он дает неровные окраски. Каледоновый зеленый RC, получаемый аналогичным способом из 2-бром-1-амино-4-анилиноантрахинона, обладает лучшими эгализирующими свойствами и несколько большей стойкостью к хлору (2).

**Галоидированные индантроны.** Вскоре после открытия индантрона Бон (1902—1903) осуществил синтез его галоидопроизводных; дибромсоединение выпускаются под названием Индантроневый синий GC (BASF) или RC (IG) (Каледоновый синий GC), а хлорпроизводное под маркой Индантроневый синий GCD (CI 1112—5). Основной целью галоидирования является улучшение стойкости к хлору без существенного изменения оттенка индантрона; имеется много патентов на способы получения хлорированных индантронов. Хлорированные индантроны приобрели в настоящее время такое большое значение, что их выпуск в США во много раз превышает выпуск исходных, негалоидированных, красителей. В настоящее время в продаже имеется ряд хлорированных индантронов, например Индантроневый синий GCD, RC, RCL; Каледоновый синий GCD, RC, BCD, GCP и Ализантроневый синий RC. Существуют два способа получения хлориндантронов. Первый из них заключается в хлорировании индантрона; для этой цели можно применять разные хлорирующие агенты и в различных условиях (например газообразный хлор, хлористый сульфурил, пятихлористую сурьму, а в качестве растворителя нитробензол, серную кислоту, олеум, хлорсульфоновую кислоту). Второй способ синтеза исходит из хлорированных промежуточных продуктов, в частности, из 3-хлор-1-бром-2-аминоантрахинона (XII). Индантроневый синий GCD получают хлорированием индантрона в 91,5%-ной серной кислоте в присутствии небольшого количества двуокиси марганца при 50—55°; хлорирование продолжают до тех пор, пока содержание хлора в продукте не достигнет 5—8%. Аналогичным способом синтезируют Индантроневый синий BC и BCS, но хлорирование ведут до тех пор, пока содержание хлора не достигнет 13,8—14% (теоретическое содержание хлора в дихлориндантроне 13,9%); различие между этими двумя марками красителей заключается в способе очистки при помощи фракционирования из серной кислоты.

При прямом галоидировании индантрона атомы галоида вступают в его молекулу в положения 3,3' и 4,4', но главным образом в положение 4,4'.<sup>20, 121</sup> При нагревании индантрона с хлористым сульфурилом хлорирование протекает с образованием 3,3'-производного (XIII); преимущество этого способа заключается в том, что не образуются высокохлорированные продукты. Дихлорсоединение, полученное таким способом, обладает максимальной прочностью к отбеливанию. Имеется также указание на то, что хлорированием индантрона или 3,3'-диброминдантрона при 210—220° в трихлорбен-

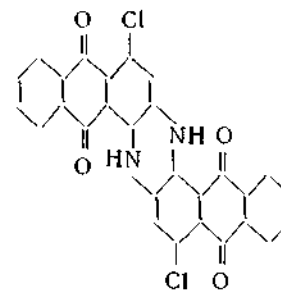
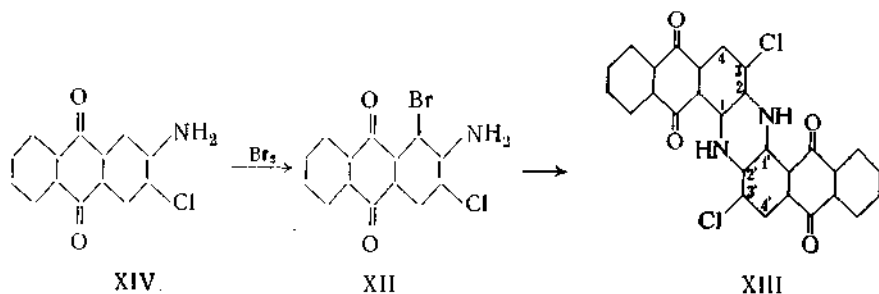
<sup>206</sup> Johnson and du Pont, англ. пат. 470007.

<sup>207</sup> См. гл. XXXIV.

<sup>208</sup> Ляшенко, Кнрзнер, ЖОХ, 16, 583 (1946).

золе в присутствии серы<sup>209</sup> можно получить дихлорпроизводное XIII в очень чистом виде и что хлорированием в нитробензоле в присутствии железа и иода в качестве катализаторов можно получить хлорированный продукт с прочностью дихлорпроизводного XIII.<sup>210</sup>

Чистый 3,3'-дихлориндантрон (XIII) получают бромированием 3-хлор-2-аминоантрахинона (XIV) в 1-бромпроизводное (XII), которое затем подвергается самоконденсации.



XV

хлора при хлорировании индантрона различными методами.<sup>214</sup> Из галоидированного полупродукта, в котором расположение атомов галоида точно установлено, получается хлориндантрон с достоверной структурой; однако положение атомов хлора в соединении, синтезированном прямым хлорированием индантропа, пока еще не установлено. Определить их положение трудно как из-за сходства соединений XIII и XV, так и потому, что еще не существует однозначного синтеза соединения XV; однако на основании свойств этих

соединений можно составить суждение о вероятном расположении атомов галоида. Для получения ровных окрасок при крашении галоидированными индантронами требуется еще более тщательное регулирование условий крашения, чем при применении исходного негалогенированного красителя, отчасти потому, что при действии гидросульфита и щелочи возможно отщепление атомов галоида в результате восстановления или замещение их гидроксильными и меркаптогруппами. Поэтому крашение Индантеновым синим ВС рекомендуется вести при температуре не выше 50°. В продуктах прямого хлорирования индантрона, независимо от того, проводилось ли хлорирование газообразным хлором, хлористым сульфурилом или пятихлористой сурьмой, атом хлора более подвижен, чем в синтетическом 3,3'-дихлориндантлоне, — это указывает на то, что прямое хлорирование приводит главным образом к замещению в α-положении (4,4' или 5,5' или 8,8'). 3,3'-Дихлориндантрон ближе по оттенку к индантрону, чем продукты прямого хлорирования, которые несколько зеленее. Каледоновый синий GCD красит в несколько более зеленоватый цвет, чем Каледоновый синий RC, но они очень похожи по другим свойствам, и можно предположить, что Каледоновый синий GCD состоит из синтетического 3,3'-дихлориндантрона, тонированного зеленым красителем (Каледоновым нефритово-зеленым). Хлориндантроны обоих типов имеют лучшую прочность к хлору, чем индантрон (3—4 против 2), но мало отличаются в этом отношении друг от друга. Однако при более энергичном окислении, например

<sup>209</sup> du Pont, ам. пат. 2413483; 2413514.

<sup>210</sup> Knowles, Lysan, ам. пат. 2205418.

<sup>211</sup> Dettwyler and du Pont, ам. пат. 2126455—6.

<sup>212</sup> Burgoine, Soutar and ICI, англ. пат. 414136.

<sup>213</sup> Thomas, Thomson, Smith and ICI, англ. пат. 358078.

<sup>214</sup> См. также Maki, Mine, J. Soc. Chem. Ind. Japan 47, 522 (1944).

при последовательной обработке красителя на хлопке кислым раствором перманганата калия и перекисью водорода<sup>215</sup> выявляется значительное различие между ними. Индантреновый синий GCD и ВС, так же как и дихлориндантрон, полученный при помощи хлористого сульфурила, сильно изменяются, приобретая зеленовато-желтый цвет, в то время как синтетический 3,3'-дихлориндантрон и дихлориндантрон, полученный при помощи пятихлористой сурьмы, лишь слегка затрагиваются, сохраняют синий цвет, который приобретает, однако, более зеленоватый оттенок. Большая стойкость 3,3'-дихлориндантрона к окислению в желтый азин, очевидно, обусловливается соседством атомов хлора и атомов азота в его молекуле. Предполагают, что хлорирование пятихлористой сурьмой, специфическим агентом дихлорирования индантрона, даже если она применяется в избытке, приводит к образованию 4,4'-дихлориндантрона (XV), а при других методах прямого хлорирования получают 5,5'- или 8,8'-дихлориндантроны. Следует ожидать, что замещение в положении 4,4' будет в большей степени задерживать окисление в желтый азин, чем замещение в положениях 5,5' и 8,8', которые более удалены от иминогрупп.<sup>216</sup>

**N-Алкилиндантроны.** Малую прочность индантрона к хлору объясняют чувствительностью иминогрупп, в результате чего дигидроазин превращается в азин. Для того чтобы устранить этот недостаток, были выпущены N,N'-диметил- и N-метилпроизводные (Алголевый синий РК и Индантреновый синий РК) (см. СI 1108). Эти соединения получают по реакции Ульманна. Например, Индантреновый синий РК получают нагреванием 2-бром-1-аминоантрахинона и 2-бром-1-метиламиноантрахинона с медным порошком, уксуснокислым натрием и окисью магния в нафталиновом растворе при 200°. Однако N-алкильное соединение так же непрочное к хлору, как и сам индантрон, вероятно вследствие происходящего при этом дезалкилирования.

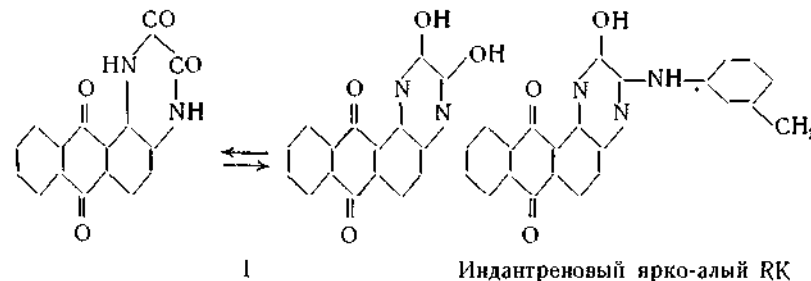
N-Алкилиндантроны образуют коричневые щелочные гидросульфитные кубы, но галоидированные производные красят в более прочные синие и сине-зеленые тона из синего куба.<sup>217</sup> 1,3-Дигалоидо-2-монометиламиноантрахиноны, применяемые для синтеза галоидированных N,N'-диметиллиндантронов, получают продолжительным действием формальдегида и 97—98%-ной серной кислоты на 1,3-дигалоидо-2-аминоантрахинон при умеренной температуре.

Галоидированием N-алкилированных o-амино- $\alpha,\beta$ -диантримидов в органических растворителях получают сине-зеленые кубовые красители, которые, вероятно, являются галоидированными N-алкилиндантронами.<sup>218</sup> При обработке N-алкилиндантронов дегидрирую-

щими агентами получают прочные синие кубовые красители неизвестного строения.<sup>219</sup> Прочные синие красители, являющиеся вероятно N-алкилиндантронами, получают окислением o-амино- $\alpha,\beta$ -диантримидов с алкилированными амино- или иминогруппами в молекуле двуокисью марганца и серной кислотой или хлористым бензоилом и иодом. Галоидирование этих красителей улучшает их качество.<sup>220</sup>

### ФТАЛОИЛХИНОКСАЛИНЫ

Индантреновый ярко-алый РК представляет собой фталоилхиноксалин или пиазин, сконденсированный с одним антрахиноновым ядром, а не с двумя, как в молекуле индантрона.<sup>221</sup> Промежуточное соединение I, упомянутое ранее как продукт окисления индантрона,<sup>197</sup> синтезируют нагреванием 1,2-диаминоантрахинона с щавелевой кислотой при температуре около 150°; при нагревании соединения I с m-толуидином и хлористым цинком в нитробензоле в течение нескольких часов образуется краситель.<sup>3</sup> Обе реакции протекают почти с количественным выходом.



Индантреновый ярко-алый РК очень прочен к свету (7) и к хлору (5), но прочность его к кипячению со щелочью несколько ниже (3—4). Строение, приведенное для Индантренового ярко-алого РК взято из отчетов FIAT, однако не исключена возможность, что m-толуидин конденсируется с соединением I по месту другой гидроксильной группы. Продукт II, полученный нагреванием соединения I с пятихлористым фосфором и затем с 3,5-бис-трифторметиланилином, является новым зеленовато-желтым кубовым красителем, не ослабляющим прочности волокна при инсоляции, с прочностью к свету 6—7.<sup>27</sup> Принимая во внимание значительное различие в глубине цвета соединения II и Индантренового ярко-алого РК следует исследовать строение этих красителей.

Дихлорсоединение, образующееся при взаимодействии соединения I с пятихлористым фосфором, конденсируют с соответствующим

<sup>215</sup> См. сноску <sup>84</sup>, гл. XXX, стр. 995.

<sup>216</sup> Bedekar, Tilak, Venkataraman, Proc. Indian, Acad. Sci. 23A, 236 (1948).

<sup>217</sup> IG, англ. пат. 440822.

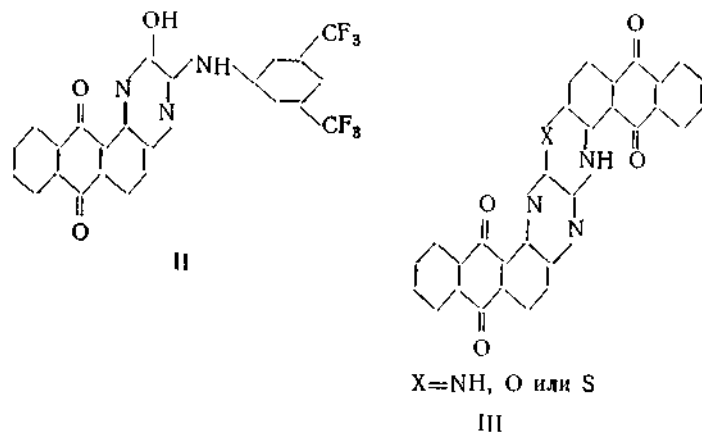
<sup>218</sup> IG, герм. пат. Ант. J. 48872.

<sup>219</sup> IG, франц. пат. 782990.

<sup>220</sup> IG, герм. пат. Ант. J. 48878—9.

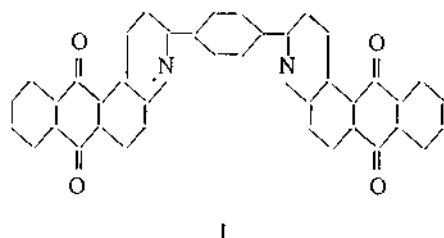
<sup>221</sup> IG, герм. пат. Ант. J. 54394; 55167.

ароматическим или гетероциклическим амином и получают синие, фиолетровые, красные, красно-коричневые, оранжевые и серые кубовые красители;<sup>222</sup> конденсацией с *o*-диамино-, *o*-аминоокси- или *o*-аминомеркаптоантрахиноном получают кубовые красители строения III. Прочность этих красителей улучшается алкилированием<sup>223</sup>



### РАЗНЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

В новой реакции для получения пиридиноантрахинонов, основания Шиффа (включая синтезированные из диаминов и диальдегидов) конденсируют с пировиноградной кислотой; в случае необходимости эти вещества декарбоксилируют и окисляют. Из 2-аминоантрахинона и терефталевого альдегида получают прочный зеленовато-желтый кубовый краситель (I).<sup>224</sup>

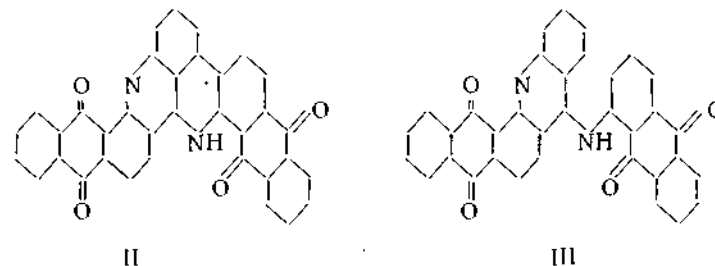


<sup>222</sup> IG, англ. пат. 454882.

<sup>223</sup> IG, англ. пат. 464299.

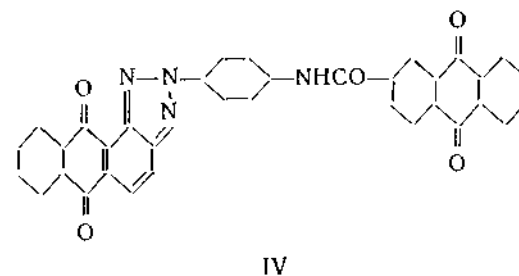
<sup>224</sup> IG, герм. пат. Англ. J. 48460. Например, кубовые красители с пиразолоновой, пиразиновой и пиримидиновой кольцевой системой в молекуле, см. IG, герм. пат. 643083; 645010; 645568; 650750; 656381; 672493.

Фиолетовые, оливковые и серые красители,<sup>225</sup> представляющие собой производные дифталоилбензодиабензантрацена (II) или производные 8-*α*-антрахинониламино-3',4'-фталоилакридина (III), получают при действии серной кислоты на производные *α*-антрахи-



нониламида 1-ариламиноантрахинон-2-карбоновой кислоты с незамещенным орто-положением к ариламиногруппе.

Кубовые красители получают также конденсацией 2-аминоантрацена с солями диазония и последующим окислением образовавшихся триазолов в антрахиноны. Из ароматических диаминов получают желтые и коричневые кубовые красители, а из диазотированного *p*-нитроанилина с последующим восстановлением нитрогруппы и ацилированием кислотой, способной к кубованию, или конденсацией с галоидантрахинонами получают желтые, оранжевые, коричневые или серые кубовые красители,<sup>226</sup> например соединение IV.

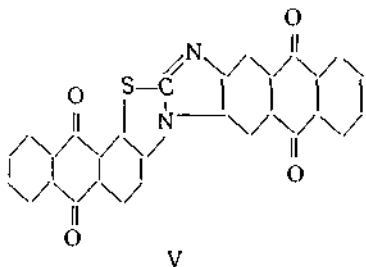


Конденсация с первичными аминами, способными к кубованию, в присутствии щелочных конденсирующих веществ, вероятно, является общей реакцией для антрахиноновых производных с гомоили гетероциклическим кольцом в 1,2-положении или для антронов

<sup>225</sup> Герм. пат. Англ. J. 51699.

<sup>226</sup> IG, англ. пат. 467157; 468686; 503556.

с гомо- или гетероциклическим кольцом в положении-1,9. Антрахинон-1,2-тиазолы конденсируются с 3-бром-2-аминоантрахиноном в две стадии; при этом образуется продукт, в молекуле которого вероятно имеются тиазоловое и имидазоловое кольца (V).



Применяя соответствующие соединения,<sup>227</sup> можно получить желтые, оранжевые, красно-коричневые, синие и серые красители. Такую же реакцию можно провести с бензантроном, антрапиридонами, антантроном, дибензопиренхиноном и дибензопериленхиноном и получить фиолетовые, красновато-фиолетовые, коричневые, серые и оливковые кубовые красители.<sup>228</sup>

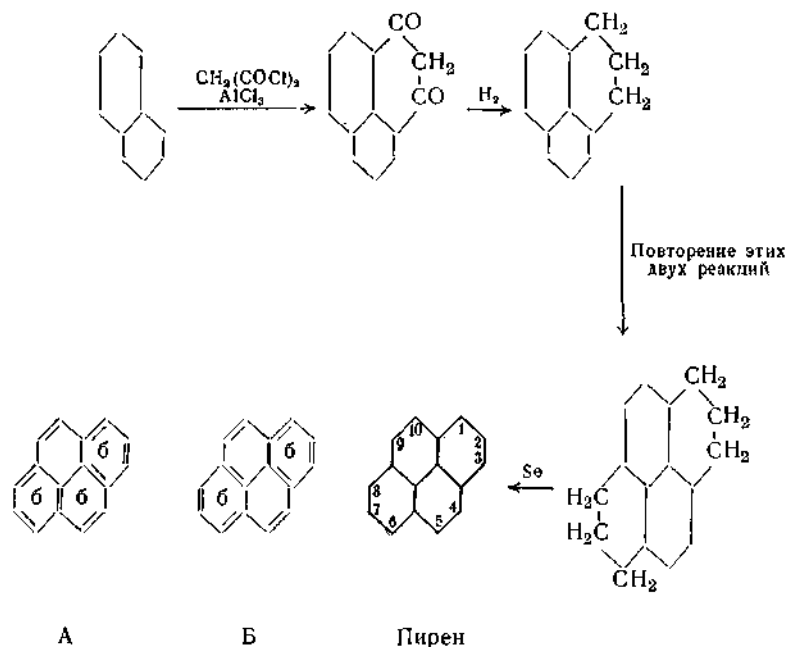
<sup>227</sup> IG, франц. пат. 803279; см. также франц. пат. 806327.

<sup>228</sup> IG, англ. пат. 467770.

## Глава XXXII

### АНТРАХИНОНОВЫЕ КУБОВЫЕ КРАСИТЕЛИ — ПРОИЗВОДНЫЕ АНТРОНА

В молекуле многих кубовых красителей,<sup>1-4</sup> отнесенных к группе производных антрона, содержится пиреновая и периленовая кольцевые системы. Пиреновая структура встречается в дибензопиренхинонах, антантронах и пирантронах, а периленовая структура — в виолантронах и изовиолантронах



1-4 Методы, применявшиеся фирмой IG, описаны в BIOS (1) 987; (2) 1493; (3) Misc. Report 20; (4) FIAT 1313, II.

**Пирен** выделен из фракции каменноугольной смолы, кипящей при температуре выше  $360^\circ$ , и из побочного продукта переработки некоторых битуминозных ртутных руд.

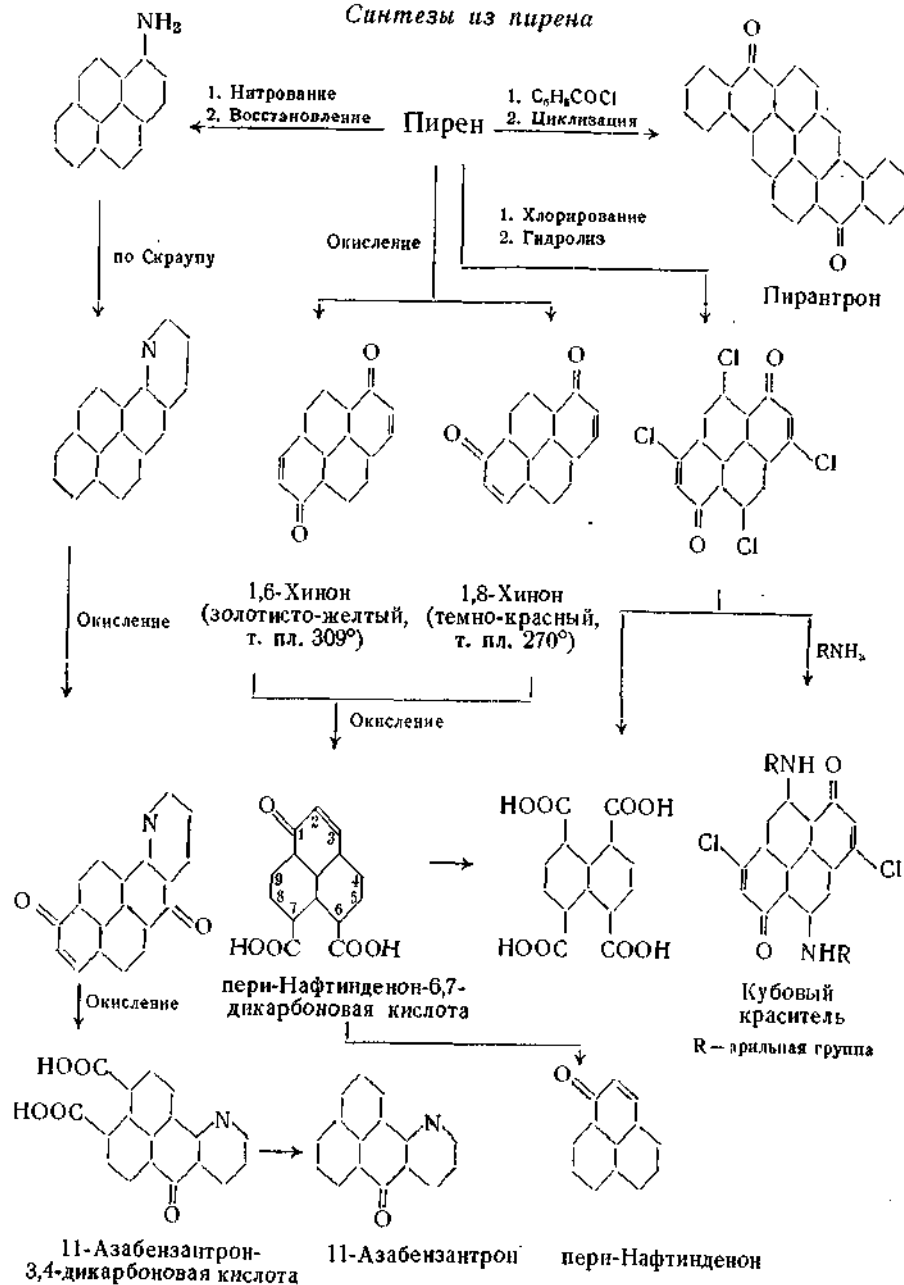
Синтетически он может быть получен из нафталина и хлорангидрида малоновой кислоты.<sup>5</sup> В связи с более четким разделением каменноугольной смолы на компоненты пирен стал вполне доступным сырьем для кубовых красителей, например пирантрона, в молекулу которых входит пиреновая кольцевая система; однако в настоящее время их получают другими путями.

Пирен кристаллизуется в виде бесцветных пластинок или листочков, т. пл.  $148^\circ$  (т. пл.  $156^\circ$ , исправл.). Шолль и Фольманн<sup>6</sup> (Cб) и Кунц<sup>7</sup> (IG) провели большую экспериментальную работу и изучили ориентацию заместителей в пирене. Результаты некоторых исследований приведены в схеме 1.

Сначала замещение происходит в положении 1, второй заместитель вступает в положение 8 и в меньшем количестве в положение 6. При окислении пирена образуется смесь 1,8- и 1,6-хинонов в отношении примерно один к двум; 1,8-хинон значительно легче восстанавливается щелочным раствором гидросульфита и таким путем может быть выделен. 1-Окспирен и 1,6- и 1,8-диокспирены не сочетаются с солями диазония; на этом основании Физер<sup>8</sup> высказал предположение, что структура А с тремя бензидными кольцами является основным резонансным гибридом пирена, а структура В с двумя бензидными кольцами представлена мало, но относительно стабильна в 1,6-диокспирене благодаря влиянию гидросульфидных групп хиноидной системы. С щелочными окислителями пиренхинон образует нафталинтетракарбоновую кислоту,<sup>9</sup> являющуюся промежуточным продуктом, из которого получают несколько ценных кубовых красителей. Эта кислота может быть получена также окислением хинонов, синтезированных обработкой ди-, три- или тетрахлорпиренов серной кислотой.<sup>10</sup> 3,5,8,10-Тетрахлорпирен-1,6-хинон, не обладающий свойствами кубового красителя, можно конденсировать с аммиаком или аминами с образованием синих и синезеленых красителей.<sup>11</sup> Кубовые красители неизвестного строения от фиолетового до черного цвета, получают нагреванием тетрахлорпирена со смесью хлористого натрия и хлористого алюминия при

## СХЕМА 1

Синтезы из пирена



<sup>5</sup> Fleischer, Retze, Ber. 55, 3280 (1922); см. также Braun, Rath, Ber. 61, 956 (1928); Cook и др., JCS 365 (1934); Chatterjee и др., J. Indian Chem. Soc. 24, 169 (1947).

<sup>6</sup> Vollmann и др., Ann. 531, 1 (1937); см. также IG, germ. пат. 589145; 648111; germ. пат. Ann. J. 49775; англ. пат. 414230; 434128; 434160; 441408; 448788; англ. пат. Appl. 3600/35; франц. пат. 796765; Ciba, англ. пат. 431105; 443408; 447096; швейц. пат. 177937.

<sup>7</sup> Kunz, Bull. Soc. Ind. Mulhouse № 3 (1934); Angew. Chem. 52, 269 (1939).

<sup>8</sup> Fieser, Fieser, Organic Chemistry, 2nd ed., Boston, 1950.

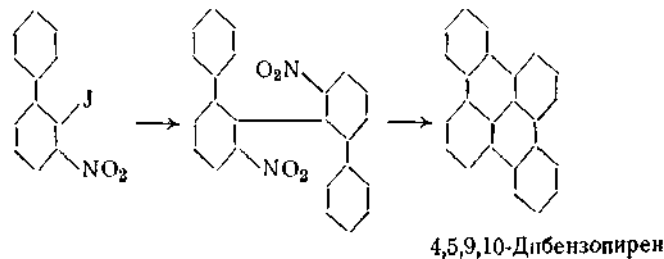
<sup>9</sup> Rütgerswerke, germ. пат. Ann. J. 87820, 87822.

<sup>10</sup> IG, англ. пат. 421813.

<sup>11</sup> IG, англ. пат. 434027.

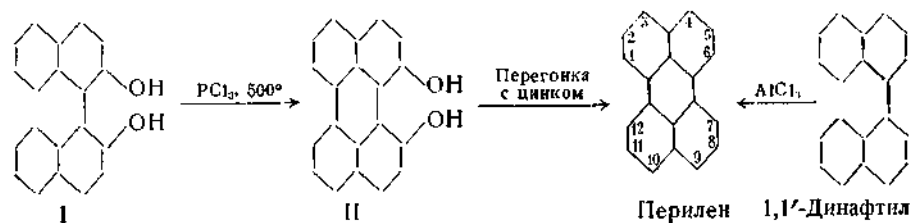


130° с последующей обработкой продукта реакции серной или азотной кислотой.<sup>12</sup>



Синтез 4,5,9,10-дибензоперилена из 2-ацетаминодифенила осуществляют путем нитрования, гидролиза, диазотирования и обработки иодистым калием; полученный при этом 2-иод-3-нитродифенил превращают действием медного порошка в 2,2'-динитро-6,6'-дифенил, который затем восстанавливают, диазотируют и циклизуют при нагревании.<sup>13</sup>

**Перилен.**<sup>14</sup> Перилен (желтые листочки, т. пл. 273—4°) из природных продуктов не выделен. Он образуется при действии хлористого алюминия на нафталин или 1,1'-динафтил,<sup>15</sup> а также при действии меди на 8,8'-диод-1,1'-динафтил. В промышленном синтезе перилена исходят из ди-β-нафтола (I), который получают с очень хорошим выходом окислением β-нафтола хлорным железом; ди-β-нафтол может быть превращен в 1,12-диоксиперилен (II) нагреванием



с треххлористым фосфором при 500°<sup>16</sup> или с хлористым алюминием и углекислым натрием при 150—170° (Цинке и Перейра).<sup>14</sup> Перегонкой 1,12-диоксиперилена с цинковой пылью получают перилен.<sup>17</sup> Перилен можно получить также из ди-β-нафтола в одну стадию нагреванием со смесью пятихлористого фосфора с фосфорной кислотой

<sup>12</sup> Scholl, Meyer, швейц. пат. 174078.

<sup>13</sup> Sako, Bull. Chem. Soc. Japan, 9, 55 (1934).

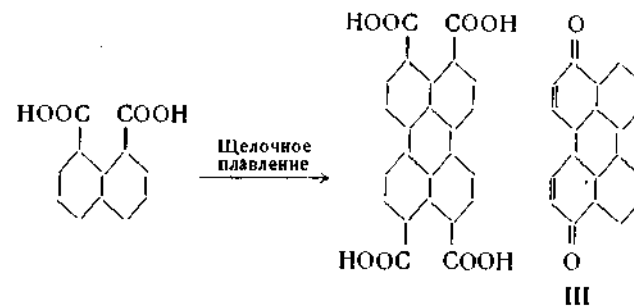
<sup>14</sup> Cm. Mason, Ind. Chemist 5, 111 (1929).

<sup>15</sup> Scholl, Seer, Weizenböck, Ber. 43, 2202 (1910).

<sup>16</sup> Hansgirg, germ. пат. 386040.

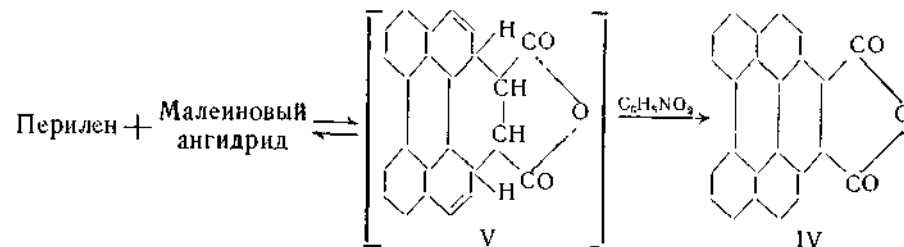
<sup>17</sup> См. также Corbellini, Aumar, Giorn. chim. ind. applicata 10, 196 (1928).

и отгонкой углеводорода при температуре около 600°. Интересным синтезом перилена является действие хлористого алюминия на 2,2'-динафтил (образующегося при дегидрировании нафталина); предполагается, что промежуточной стадией этой реакции является переход в 1,1'-изомер.<sup>18</sup> С удовлетворительными выходами перилена можно получить из смеси динафтилов, образующихся при пропускании паров нафталина над катализатором вольфрамовая кислота — окись алюминия при 800°.<sup>19</sup>



Перилен-3,4,9,10-тетракарбоновая кислота, получающаяся с очень хорошим выходом щелочным плавлением нафталин-1,8-дикарбоновой кислоты или ее имида, является промежуточным продуктом для синтеза некоторых ценных кубовых красителей.

В реакциях замещения заместитель сначала вступает в молекулу перилена в положение 3, затем в положение 10 и в меньшей степени в положение 9. При окислении образуется 3,10-хинон (III), который красит хлопок из красного куба в желтый цвет. Перилен в обычных условиях не вступает в реакцию Дильса — Альдера с малеиновым ангидридом, но при кипячении в нитробензоле образует



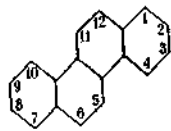
<sup>18</sup> IG, англ. пат. 425363.

<sup>19</sup> IG, англ. пат. 445896; см. также англ. пат. 356189; Orchin, ам. пат. 2478205.

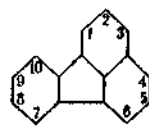
оранжевый ангидрид 1,12-бензоперилендикарбоновой кислоты (IV); вероятно, аддукт V неустоек, и нитробензол предотвращает его диссоциацию окислением в соединение IV.

Перилен может служить исходным веществом для синтеза, однако для промышленного получения изодибензантрона или других кубовых красителей он еще не применяется.

**Хризен** (бесцветные ромбические пластинки, т. пл. 255°). У фирмы IG имеется ряд патентов<sup>20</sup> на получение производных хризена, углеводорода, содержащегося в небольшом количестве в каменноугольной смоле. До последнего времени помимо 5,6- и 6,12-хинонов было известно лишь несколько производных хризена установленного строения. Хризен может быть получен с 60%-ным выходом пиролизом индена; разработаны также методы его синтеза из бензола, нафталина и фенантрена.



Хризен



Флуорантен

**Флуорантен** (бесцветные иглы или пластинки, т. пл. 109°). У фирмы Сiba имеется несколько патентов на получение промежуточных продуктов и красителей из флуорантена<sup>21</sup> — углеводорода, также содержащегося в небольшом количестве в каменноугольной смоле.<sup>22</sup>

## ПИРАНТРОНЫ

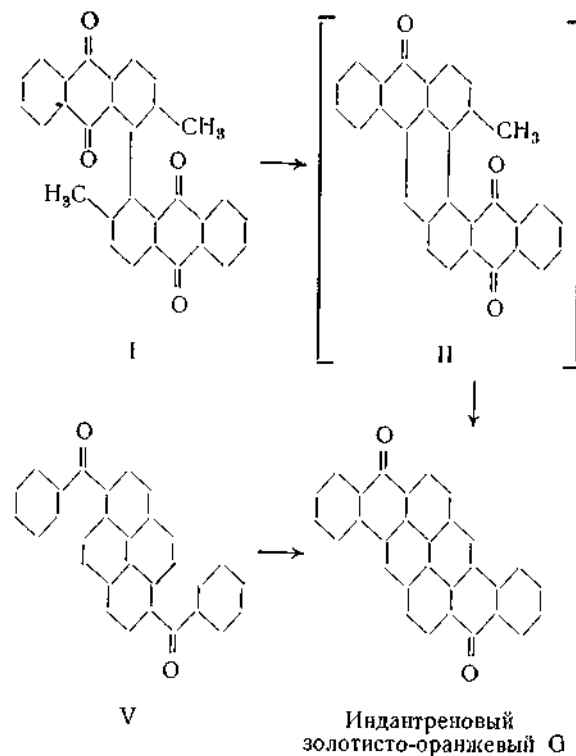
Пирантрон (Индантреновый золотисто-оранжевый G) (CI 1096) открыт Шоллем (1905) в процессе исследования структуры флавантрона; поэтому исторически пирантрон следует рассматривать вслед за его азотсодержащим аналогом, флавантроном, несмотря на то,

<sup>20</sup> IG, англ. пат. 438609; 446968; 449182; 450498; Сiba, англ. пат. 427236; см. Funke, Müller, Vadasz, J. prakt. Chem. 144 (ii), 242 (1936); Funke, Ristic, J. prakt. Chem. 145 (ii), 309 (1936). Например, кубовые красители из хризена, см. Сiba, швейц. пат. 218368; 222462—72.

<sup>21</sup> Сiba, англ. пат. 529653; 533962—3; см. также герм. пат. 633821; англ. пат. 378476. Например, кубовые красители из рубицена, коронена и т. п., см. IG, герм. пат. 656554; Сiba, франц. пат. 859494; General Aniline and Film, ам. пат. 2210041; IG, герм. пат. 650058.

<sup>22</sup> Синтез флуорантена и его производных, см. Bergmann, Orchin, JACS 71, 1917 (1949); Campbell, Wang, Gow, JCS, 1513, 1555 (1949); Tucker, ibid. 2182; 3213; Kloetzl, Mertel, JACS 72, 4786 (1950).

что в систематической классификации карбоциклические соединения предшествуют гетероциклическим.



Сплавлением 2,2'-диметил-1,1'-диантрахинонила (I), который может быть получен действием меди на 1-хлор-2-метилантрахинон, с едким кали получают пирантрон.<sup>23</sup> Бромированием 2-метилантрахинона в смеси олеума и хлорсульфоновой кислоты в присутствии хлористого сульфурла<sup>24</sup> получают с почти количественным выходом 1-бром-2-метилантрахинон, который нагреванием с медью в нафталине при 215° превращают в соединение I. Промежуточной стадией получения пирантрона из соединения I является образование желтого красителя II, который может быть выделен нагреванием соединения I с едким кали в органическом разбавителе при 75—80°.<sup>25</sup> Фирма IG получает Индантреновый золотисто-оранжевый G<sup>2</sup> нагреванием 1-хлор-2-метилантрахинона (416 кг), о-дихлорбензола

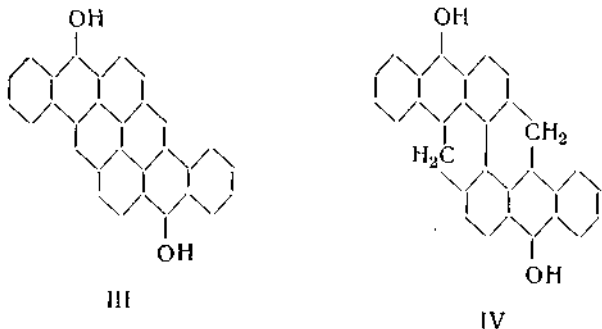
<sup>23</sup> Scholl, Ber. 43, 346 (1910); 44, 1448 (1911).

<sup>24</sup> Deinet, Gottlieb and du Pont, ам. пат. 2396989.

<sup>25</sup> IG, англ. пат. 360102.

(40 кг), медной бронзы (225 кг) и пиридина (135 кг) при 150—160° в течение 3 часов; затем добавляют *o*-дихлорбензол (1150 кг) и углекислого натрия (200 кг) и кипятят в течение 3 часов. Продукт реакции (I) отфильтровывают (316 кг — 88% от теории) и освобождают от меди нагреванием с разбавленным раствором соляной кислоты и хлоратом натрия. Циклизацию в пирантрон осуществляют кипячением с обратным холодильником соединения I (150 кг), едкого кали (81 кг) и изобутилового спирта (576 кг) в течение 3 часов. Краситель, выделенный добавлением воды и отгонкой растворителя, может быть очищен обработкой гипохлоритом (выход 152 кг, что соответствует 138 кг чистого красителя).

Для восстановления пирантрона с образованием малинового куба требуется только два эквивалента гидросульфита натрия и для обратного окисления лейкопирантрона — также только два эквивалента окислителя. Следовательно, лейкопирантрон является дигидросоединением (III), а не тетрагидросоединением (IV), как это предполагал Шолль. При дальнейшем восстановлении в среде метанольного раствора едкого кали пурпурный куб превращается в коричневый и в конечном итоге может образоваться соединение IV.<sup>26</sup> Индантеновый золотисто-оранжевый G красит в яркий оранжевый цвет с хорошей прочностью к свету (5—6) и превосходной прочностью (4—5) к другим воздействиям, но он сильно ослабляет прочность волокна при инсоляции; поэтому следует избегать прямых солнечных лучей как во время, так и после крашения.



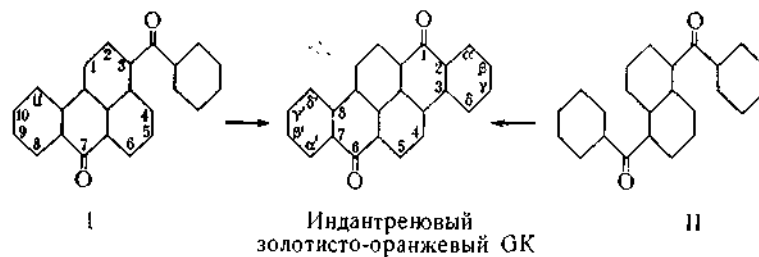
Пирантрон является производным антрона, но в его молекулу кроме того входят кольцевые системы бензантрона и пирена. Шолль установил строение пирантрона и структурную связь с пиреном образованием его при запекании 1,6-дихлорбензоилпирена (V) с хлористым алюминием. Выход пирантрона улучшается при использовании

<sup>26</sup> Appleton, Geake, Trans. Faraday Soc. 37, 45 (1941).

воздуха или двуокиси марганца для облегчения дегидрирования. Из толуил- и хлорбензоилпиренов образуются оранжевые красители.<sup>27</sup> Синтез Шолля может быть использован в промышленности, поскольку каменноугольный пирен теперь вполне доступен. Оказалось, что циклизация по методу Шолля запеканием с хлористым алюминием может с успехом применяться для определения строения сложных красителей класса поликарбоциклических хинонов и для промышленного производства некоторых красителей.<sup>28</sup> Бромирование пирантрона в хлорсульфоновой кислоте при температуре около 60° в присутствии небольшого количества серы приводит к образованию дибромсоединения, Индантенового оранжевого RRT (раньше RT) или трибромсоединения, Индантенового оранжевого 4R (ST Efg. II 1246) (Каледоновый ярко-оранжевый 4R), в зависимости от количества применяемого брома. Трибромсоединение, полученное бромированием, несколько желтее типового красителя и подлинный оттенок достигается после обработки гипохлоритом. Атомы брома находятся в  $\alpha$ -положениях.<sup>4</sup> Бромированный пирантрон раньше выпускался под названием Индантеновый алый G (CI 1098), а хлорированный пирантрон — под названием Индантеновый золотисто-оранжевый R (CI 1097). Если вести бромирование в хлорсульфоновой кислоте в присутствии катализатора галоидирования и соединений бора, то получают бромированные пирантроны с содержанием 35—44% брома, образующие чистые кубовые тетрабромсоединения (содержание Br 44,3%), которое не выпускается в продажу, но применяется фирмой IG как полупродукт для получения Индантенового прямого черного RB (см. ниже).

### ДИБЕНЗОПИРЕНХИНОНЫ

Красители этой группы представляют ценность для ситцепечатания, так как легко восстанавливаются и снова окисляются. В качестве красителей применяют два типа дибензопиренхинонов, 2,3,7,8-дибензопирен-1,6-хинон и 2,3,6,7-дибензопирен-1,8-хинон, но



<sup>27</sup> IG, англ. пат. 382877.

<sup>28</sup> Scholl, Seer, Ann. 394, 143 (1912); 398, 82 (1913).

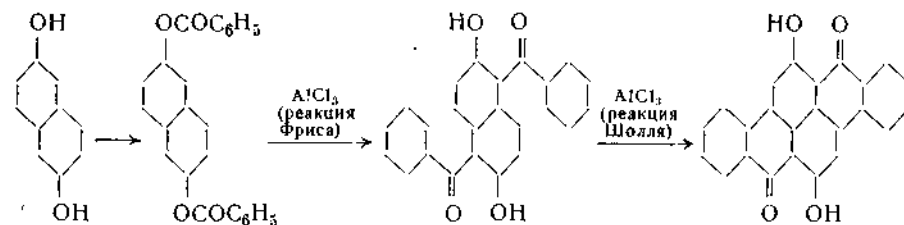
<sup>29</sup> Fleysler, Ogilvie and National Aniline, ам. пат. 2074381.

второй тип в настоящее время представляет малый практический интерес. Индантреновый золотисто-желтый GK может быть получен из 3-бензоилбензантрона (I) или 1,5-дibenзоилнафталина (II)<sup>30</sup> циклизацией хлористым алюминием по Шоллю. Реакция Фриделя — Крафтса между бензантроном и хлористым бензолом приводит к образованию соединения I. Присоединение бензоильной группы в положение 3 вытекает из общей реакционной способности бензантрона. Так, мононитрование приводит к образованию 3-нитросоединения, которое через амин, нитрил и карбоновую кислоту с последующей конденсацией хлорангидрида этой кислоты с бензолом может быть превращено в соединение I.<sup>31</sup> Применяя избыток хлористого алюминия, реакцию Фриделя — Крафтса между бензантроном и хлористым бензолом и дегидрирование с образованием Индантренового золотисто-желтого GK можно провести в одну стадию. Проведение второй стадии облегчается добавлением окислителя (например, двуокиси марганца или *m*-нитробензолсульфокислоты)<sup>32</sup> или пропуском через плав кислорода или хлора (Майер и Вольфрам, 1923). В процессе, применяемом фирмой IG, исходя из 1,5-дibenзоилнафталина (II), который получают с выходом около 46% нагреванием нафталина (263 кг), хлористого бензоила (770 кг) и хлористого алюминия (1100 кг) при 70° в течение 8 часов.<sup>33</sup> После обработки водой кетон отфильтровывают и кристаллизуют из хлорбензола; в полученном продукте содержится около 3% 1,8-дibenзоилнафталина. Следующей стадией является сплавление хлористого алюминия (1600 кг) и поваренной соли (385 кг) при 100° и добавление порциями соединения II (375 кг) при пропуске кислорода. Азот пропускают над расплавом со скоростью, превышающей скорость пропускания кислорода примерно в 4 раза. Температура реакционной смеси повышается до 160° и реакция заканчивается за 2—3 часа. После удаления хлористого алюминия разбавленной соляной кислотой краситель очищают восстановлением, обратным окислением и обработкой гипохлоритом. Дибромпроизводное Индантренового золотисто-желтого GK имеет более красный оттенок и выпускается под маркой Индантреновый золотисто-желтый RK (Кренцлейн, Седльмайр и Фольмани, 1924). Бромирование проводят добавлением брома к плаву кетона с хлористым алюминием при 150—155° в течение 20 часов.<sup>1</sup> Индантреновый золотисто-желтый GK и RK образуют кубы цвета бордо и окрашивают в более светлые и прочные тона, чем флавантрон. Эти красители очень ценятся за красоту оттенков. Прочность Индантренового

золотисто-желтого GK к свету 5—6, к хлору 5 и к кипячению с содой 2—3, а у дибромпроизводного светопрочность достигает 6—7 и прочность к кипячению с содой 3—4. Оба эти красителя умеренно ослабляют прочность волокна при инсоляции; галоидированный краситель менее активен в этом отношении. Индантреновый золотисто-желтый GK замешивают в пасту при помощи глицерина и выпускают под названием Индантреновый желтый GOK супрафикс для печати.<sup>3</sup> Индантреновый желтый GOW для печати, обладающий лучшей прочностью к стирке, является дибромсоединением и получается галоидированием Индантренового золотисто-желтого GK в хлорсульфоновой кислоте.<sup>2</sup> Смесь Индантренового золотисто-желтого RK (5,95 ч.), виолантрона (2,47 ч.) и Индантренового бордо RR (3,95 ч.) замешивают в пасту типа супрафикс и выпускают под названием Индантреновый коричневый TM для печати.<sup>2</sup>

Кунц<sup>7</sup> тщательно изучил бромирование Индантренового золотисто-желтого GK и показал влияние условий проведения реакции на ориентацию атомов галогена, что в свою очередь влияет на оттенок и прочность. Галоидирование в органическом растворителе требует такого переносчика, как, например, иод; атомы брома при этом вступают в  $\beta, \beta'$ -положения; оттенки краснее и прочнее, чем у исходного соединения. Галоидирование в хлорсульфоновой кислоте в присутствии иода протекает аналогично, но в oleуме в отсутствие переносчика образуется  $\gamma, \gamma'$ -дибромсоединение, которое красит в более зеленоватые и менее прочные тона. Галоидированные дибензопиренхиноны могут также быть получены циклизацией 3-бензоилбензантронов, атомами галогена в бензольном или бензантронном кольце.<sup>34</sup>

Диокси- и диметоксипроизводные Индантренового золотисто-желтого GK могут быть легко получены из 2,6-диоксинафталина<sup>35</sup> по приведенной схеме:



2,3,6,7-Дибензопирен-1,8-хинон (III) получают по реакции Шолля

<sup>30</sup> M.L.B., герм. пат. 412053; 423283; 426710.

<sup>31</sup> Согласно Мощинской, ЖОХ 9, 1376 (1939), бензантрон реагирует с хлористым бензолом и хлористым алюминием с образованием смеси 2- и 3-бензоилбензантронов; но соотношение изомеров не указано.

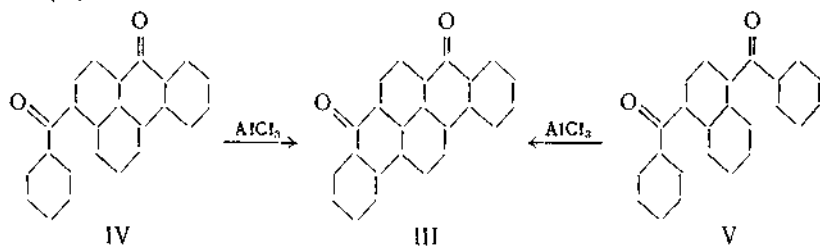
<sup>32</sup> Ciba, англ. пат. 501897; ам. пат. 2238180.

<sup>33</sup> См. также IG, герм. пат. 576253.

<sup>34</sup> Braun und IG, герм. пат. 742811.

<sup>35</sup> IG, герм. пат. 453280; 455955.

из 4-бензоилбензантрона (IV) или из 1,4-дибензоилнафталина (V).<sup>36</sup>



Этот красный краситель не представляет ценности; его дибромсоединение, Индантреновый алый 4G (Кренцлейн, 1927), раньше выпускали в продажу, но теперь он также не входит в ассортимент товарных красителей.

Ряд пиренхиновых красителей можно расширить путем конденсации галоидированных соединений с аминокантрахинонами. Конденсация моноамино- или диаминодибензпиренхионов с хлористым бензоилом или с хлорангидридом антрахинон-2-карбоновой кислоты приводит к образованию красных и фиолетовых красителей.<sup>37</sup>

Галоидирование и (или) алкилирование диоксипроизводных дают красители от алого до фиолетового цвета.<sup>38</sup> Фталоилпирены — оранжевые кубовые красители — превращаются при помощи обычных реакций в оливково-зеленые, коричневые и серые красители.<sup>39</sup> Желто-оранжевый дибензопиренхинон получают щелочной конденсацией бензантрона с *o*-хлорбензойной кислотой и последующей циклизацией с помощью кислоты.<sup>40</sup>

### АНТАНТРОНЫ

Дегидратация 1,1'-динафтил-8,8'-дикарбоновой кислоты (I) при помощи серной кислоты приводит к циклизации и образованию оранжевого антантрона,<sup>41</sup> обладающего свойствами кубового красителя, но не имеющего практической ценности из-за слабой красящей способности. Однако дихлор- и дибромпроизводные являются ценными красителями (Индантреновый ярко-оранжевый GK и Индантреновый ярко-оранжевый RK) (ST Erg. II 1286b), равно окрашивающими волокна в яркие приятные оранжевые тона (из красно-фиолетового куба); их прочность к свету 7—8, к хлору 5, к кипячению с содой 3—4; они мало ослабляют прочность волокна при инсоляции. Производственный синтез антантрона<sup>1</sup> (см. схему 2),

<sup>36</sup> IG, герм. пат. 542800; Schoff, Newmann, Ber. 55, 118 (1922).

<sup>37</sup> IQ, англ. пат. 307926; 338882; 358502; 358509.

<sup>38</sup> IG, англ. пат. 360215.

<sup>39</sup> Sedimayr, англ. пат. 366472.

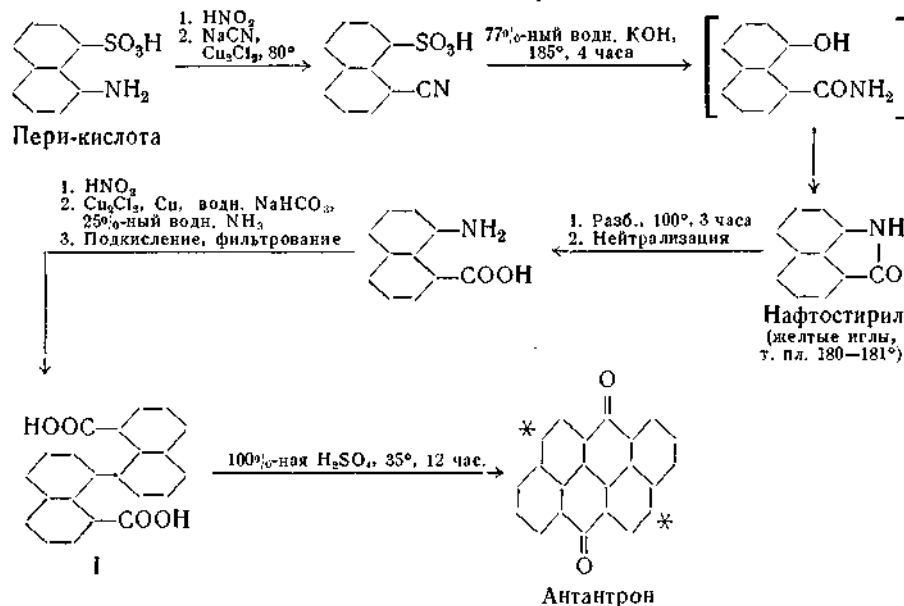
<sup>40</sup> Thomson, Carter, Thomas and ICI, англ. пат. 358426.

<sup>41</sup> Kalb, Ber. 47, 1724 (1914); герм. пат. 280787; Cassella, герм. пат. 459404; 441225; 444325; 452063.

исходя из пери-кислоты, включает большое количество стадий, протекающих, однако, с хорошими выходами. Циклизация соединения I в антантрон и бромирование его могут быть проведены одновременно, для чего соединение I растворяют в смеси моногидрата и олеума, добавляют бром и небольшое количество фосфора и нагревают при 65° в течение нескольких часов. Атомы брома, вероятно, вступают в места, отмеченные на схеме звездочками. Индантреновый ярко-оранжевый GK получают циклизацией соединения I в 96%-ной серной кислоте при 50° и пропусканием хлора в раствор в присутствии небольшого количества сульфата закисного железа.

### СХЕМА 2

#### Синтез антантрона



Индантреновый алый RM является смешанным бром-иодопроизводным антантрона; он применяется преимущественно для подцветки Индантренового ярко-оранжевого RK и получается нагреванием последнего с соединением I, мышьяковой кислотой и иодом в серной кислоте. Индантреновый алый GK является смесью Индантренового ярко-оранжевого RK (60 ч.) и Индантренового алого RM (40 ч.).<sup>2</sup>

Красители типа антантрона обладают очень ценными свойствами, и в патентной литературе<sup>42</sup> описан ряд красителей, полученных введением в молекулу антантрона амино-, ациламино-, антрахинониламино- и других групп.

<sup>42</sup> IQ, герм. пат. 485961; 487023; 507343; Slinger and ICI, англ. пат. 633499.

Индантреновый серый ВГ является продуктом конденсации дибромантантрона с 1-амино-4-бензоиламиноантрахиноном (2 моля).<sup>2</sup> Синие и серые красители получают конденсацией дигалоидантантрона с одним молем  $\alpha$ -аминоантрахинона и одним молем аминокроилоаминоантрахинона.<sup>43</sup>

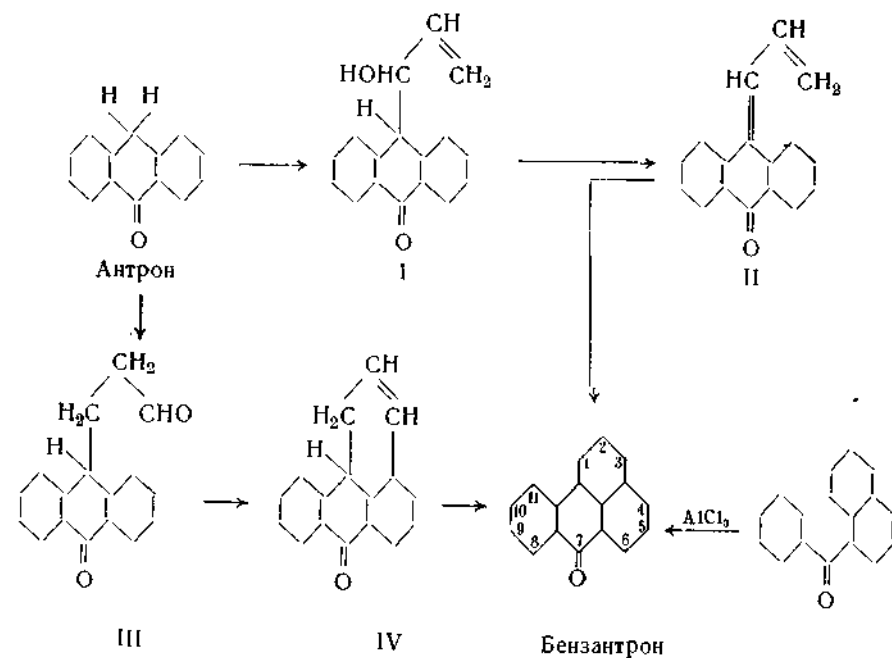
При сплавлении антантрона с водным едким кали, хлоратом калия и небольшим количеством меди получают диоксиантантрон, который может быть алкилирован. Применение окислителей не обязательно, но они предотвращают образование дигидропроизводных.<sup>44</sup> Нитрованием и восстановлением нафталин-1,4-дикарбоновой кислоты получают нафтостирил-5-карбоновую кислоту, из которой могут быть синтезированы 1,1'-динафтил-5,8,5',8'-тетракарбоновая кислота и антантрон-3,8-дикарбоновая кислота; последняя является ценным промежуточным продуктом для синтеза красителей.<sup>45</sup>

### ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗАНТРОНА

Бензантронные красители представляют собой чрезвычайно ценную группу, к которой относятся некоторые из наиболее прочных и широко распространенных кубовых красителей. Балли (1904) наблюдал, что при обработке  $\beta$ -аминоантрахинона глицерином и серной кислотой в отсутствие окислителя, например нитробензола, образование пиридинового кольца сопровождалось образованием бензольного кольца и вместо ожидаемого 5,6-фталонилхинолина получился «бензантронхинолин» (9[N],8-пиридинобензантрон; см. ниже).<sup>46</sup> Следовательно, здесь происходит конденсация двух молей акролеина с одним молем  $\beta$ -аминоантрахинона. Затем было найдено, что конденсация антрона (или антранола) с глицерином и серной кислотой приводит к образованию бензантрона. Шолль установил структуру бензантрона циклизацией 1-бензоилнафталина в бензантрон при помощи хлористого алюминия. При щелочном плавлении бензантрона образуется синий краситель, дибензантрон (виолантрон; CI 1099) за счет соединения двух бензантронных ядер в положениях 3,3' и 4,4'; щелочным плавлением 3-хлорбензантрона получают изомерный фиолетовый краситель изодидибензантрон (изовиолантрон). Ряд ценных красителей получен галогидированием, нитрованием и введением в молекулу бензантрона метоксильных групп. Красители этой группы фиолетового, синего, зеленого, оливкового и черного цвета. Восстановленные красители быстро выбираются волокном и, во избежание неровного окрашивания, особенно при крашении в фиолетовые и зеленые тона, полезно добавлять замедлители (например, клей или сульфитцеллюлозные

щелока). Прочность этих красителей хорошая и очень хорошая (к свету 5—8, к хлору 4—5, к кипячению с содой 3—4). Опрыскивание водой и утюжка вызывают временное изменение оттенка, особенно у фиолетовых красителей.

Для получения бензантрона<sup>1, 47</sup> из антрахинона не требуется выделять антрон. К смеси 96%-ной серной кислоты (2100 кг), воды (200 л) и антрахинона (300 кг) добавляют при 125° железный порошок (228 кг) и глицерин (166 кг); реакция сильно экзотермичная и температуру в пределах 132—137° поддерживают охлаждением реактора. Реакция завершается в течение часа; реакционную смесь разбавляют водой, отделяют выпавший бензантрон, обрабатывают его раствором едкого натра для удаления растворимых в щелочи примесей, промывают водой и сушат (выход 335 кг 86%-ного или 288 кг 100%-ного продукта). Бензантрон легко кристаллизуется в виде желтых игл, т. пл. 170°, из уксусной кислоты и других обычных растворителей, но лучше всего очищается вакуумной перегонкой. Бензантронная конденсация является общей реакцией, и вместо акролеина можно применять любой  $\alpha,\beta$ -ненасыщенный альдегид, кетон или сложный кетоэфир.<sup>48</sup>



<sup>43</sup> Zerweck, Müller, Bähr and General Aniline and Film, am. pat. 2320694.

<sup>44</sup> Corbellini, Crespi, Rend. ist. lombardo Sci. (2) 69, 580 (1936).

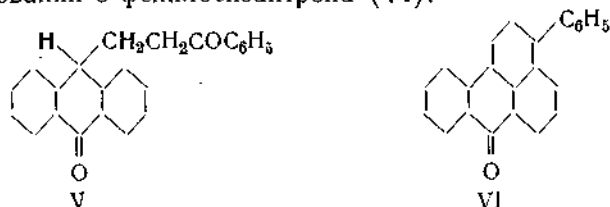
<sup>45</sup> Stillmar and du Pont, am. pat. 2292551.

<sup>46</sup> Ber. 38, 194 (1905); Bally, Scholl, Ber. 44, 1656 (1911).

<sup>47</sup> Маклеод, Аллен, Синтезы органических препаратов, 2, 81, ИЛ, 1949; см. также А. М. Лукин, ЖОХ 18, 308 (1948).

<sup>48</sup> См. IG, герм. пат. 482839; 490187; 499050.

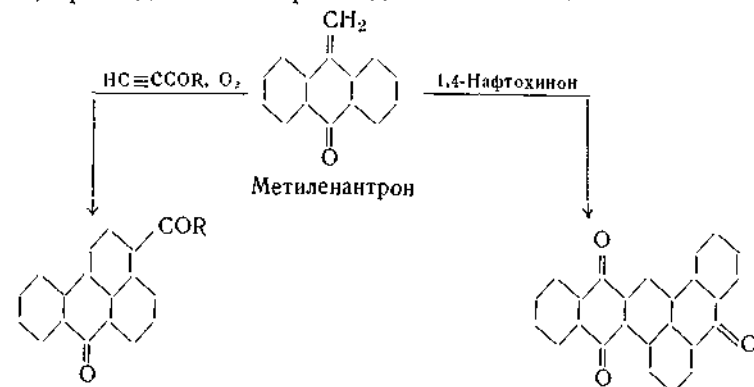
Реакция может протекать через альдоль (I) и аллилиденантрон (II) (Балли и Шолль); механизм реакции можно представить также как  $\alpha,\beta$ -присоединение к акролеину с образованием соединения III, которое циклизуется в дигидробензантрон (IV) (Меервейн).<sup>49</sup> Механизм, предложенный Мейервейном, подтверждается образованием 3-метилбензантрона, а не 1-метилбензантрона из метилвинилкетона<sup>50</sup> и выделением продукта присоединения (V) антрона к фенилвинилкетону в качестве промежуточного продукта при образовании 3-фенилбензантрона (VI).<sup>51</sup>



Баддар и Уоренн нашли, что вообще  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные альдегиды и кетоны реагируют с антроном по месту двойной связи (механизм Мейервейна), однако коричный альдегид, являющийся исключением, и альдегиды, полученные *in situ* из соответствующего глицерина, реагируют по месту альдегидной группы (механизм Балли-Шолля).<sup>52</sup> Было также высказано предположение, что альдегидная группа сначала конденсируется с антрагидрохиноном или оксантроном в  $\alpha$ -положении, после чего происходит замыкание кольца; однако правильность этого предположения точно не доказана. Для синтеза 2-алкил- и 2-арилбензантронов могут быть применены  $\alpha,\gamma$ -диэтиловые эфиры  $\beta$ -замещенных глицеринов.<sup>53</sup> Можно осуществить синтез 2-хлорбензантронов конденсацией антрона или его галоидопроизводного с  $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -тетрахлорпропиленом. Продуктами реакции являются 2-хлор-, 2,6- и 2,8-дихлор-, 2,6,11- и 2,8,11-трихлорбензантроны.<sup>54</sup> Бензантрон может быть получен в смеси с дигидробензантроном дегидрированием 1-бензилнафталина в паровой фазе, в присутствии инертного пара, на окислах металла, применяемых в качестве катализатора.<sup>55</sup> Бензантрон окисляется обычными методами<sup>56</sup> в бензантрон с хорошими выходами.

При восстановлении бензантрона металлом в присутствии хлористого алюминия и растворителя были выделены два легко отличимые углеводорода.<sup>75</sup> Бензантрон можно окислить в антрахинон-1-

альдегид обработкой озонированным воздухом в ледяной уксусной кислоте<sup>58</sup> и в антрахинон-1-карбоновую кислоту действием хромовой кислоты. Галоидирование и нитрование бензантрона происходит в положениях 3 и 3,9.<sup>59, 60</sup> Легкость замещения в положении 3 аналогична легкости  $\alpha$ -замещения в молекуле нафталина, причем бензольное ядро не дезактивируется наличием в нем карбонильной группы. Однако моносульфирование приводит главным образом к образованию 9-сульфокислоты.<sup>61</sup> В реакциях дизамещения принимают участие и дифенильные остатки в молекуле бензантрона.<sup>62</sup> Замещение в положении 4 с образованием 4-оксибензантрона происходит при действии водного раствора едкого кали и хлората калия;<sup>63</sup> при действии едкого кали и анилина образуется небольшое количество 4-анилинобензантрона,<sup>59</sup> а при действии пиперидина, амида натрия и кислорода почти с теоретическим выходом получается 4-пиперидинобензантрон.<sup>64</sup> При нагревании бензантрона в диметиланилине с амидом натрия и кислородом главными продуктами реакции являются 6-аминобензантрон, 6-оксибензантрон и 6,6'-дibenзантронилламин.<sup>64</sup> Действуя соответствующим реактивом Гриньяра на бензантрон получают с хорошим выходом 6-фенил-, бензил- и циклогексилбензантроны.<sup>6, 65</sup> 3-Ацилбензантроны получают по реакции Дильса — Альдера из метилантрона и  $\alpha,\beta$ -этинилкетон; присоединение сопровождается окислением.<sup>66</sup>



<sup>58</sup> IG, англ. пат. 472167.

<sup>59</sup> Lüttringhaus, Neresheimer, Ann. 473, 259 (1929).

<sup>60</sup> Cain, Jones, Simonsen, JCS 444 (1933); Liebermann, Roka, Ber. 41, 1423 (1908); Maki, Nagai, J. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl. Binding 38, 487B (1935).

<sup>61</sup> Pritchard, Simonsen, JCS 2047 (1938).

<sup>62</sup> Maki, J. Soc. Chem. Ind. Japan 37, 2198 (1934).

<sup>63</sup> Perkin, Spencer, JCS 121, 479 (1922).

<sup>64</sup> Bradley, Robinson, JCS 1254 (1932); Bradley, JCS 1175 (1948) и более ранние статьи.

<sup>65</sup> Allen, Overbaugh, JACS 57, 740 (1935); Charrier, Ghigi, Ber. 69, 2211 (1936).

<sup>66</sup> Irving, Johnson, JCS 2037 (1948); см. также Irving, Johnson and ICI, англ. пат. 604191.

<sup>49</sup> J. pract. Chem. 97, 284 (1918).

<sup>50</sup> Mayer, Künstliche organische Farbstoffe, стр. 184, Berlin, 1934.

<sup>51</sup> Allen, Overbaugh, JACS 57, 1322 (1935).

<sup>52</sup> Baddar, Warren, JCS 401 (1938); 944, 948 (1939).

<sup>53</sup> Baddar, Warren, Nature 140, 321 (1937).

<sup>54</sup> Heilbron, Irving and ICI, англ. пат. 447546; Heilbron, Heslop, Irving, JCS 781 (1936).

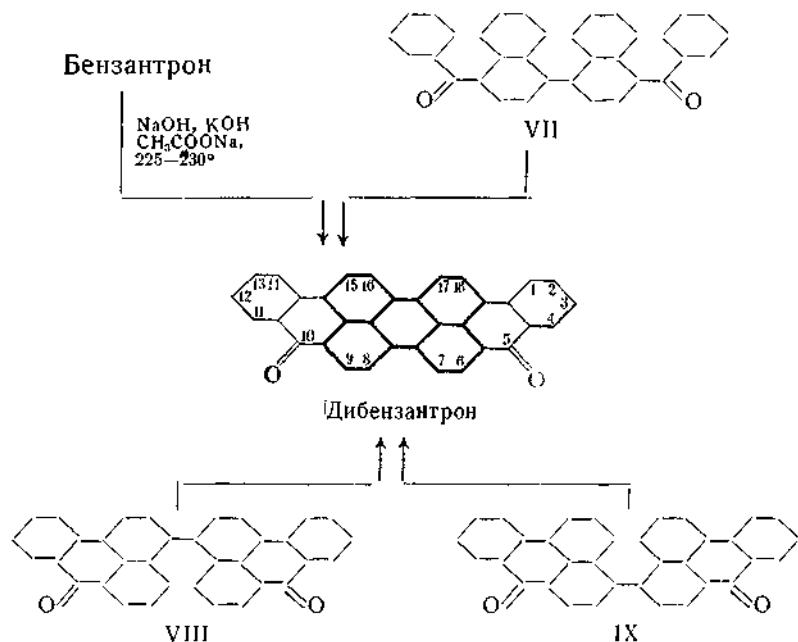
<sup>55</sup> IG, англ. пат. 409770.

<sup>56</sup> IG, герм. пат. Ант. J. 45117.

<sup>75</sup> Cfar, герм. пат. Ант. C. 48124.

Метиленантрон конденсируется с хинонами, образуя систему конденсированных колец, подобно диену в реакции Дильса — Альдера: продуктом реакции с  $\alpha$ -нафтохиноном является 2,3-фталилбензантрон, являющийся желтым кубовым красителем.<sup>67</sup> Метиленантрон (светло-желтые призмы, т. пл. 148°) образуется почти с количественным выходом при обработке антрона и водного формальдегида в кипящем спирте небольшим количеством пиперидина.<sup>68</sup>

**Дибензантроны.** Строение дибензантрона подтверждается получением красителя циклизацией 4,4'-дибензоил-1,1'-динафтила (VII).<sup>69</sup> Дибензантрон может быть, кроме того, получен щелочным плавлением как 3,3'-, так и 4,4'-дибензантронила (VIII и IX). В приведенной схеме периленовая кольцевая система в молекуле дибензантрона выделена жирным шрифтом.



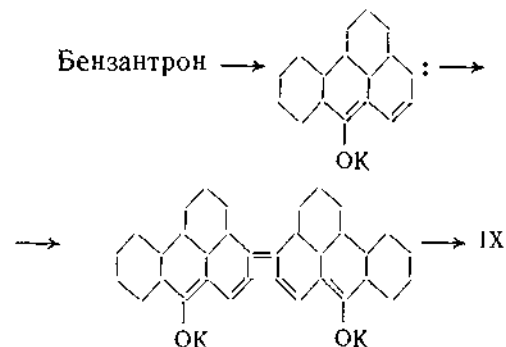
Люттрилгхаус и Нерсегеймер<sup>69</sup> установили, что 4,4'-дибензантронил (IX) образуется в качестве промежуточного продукта при получении дибензантрона. Они предполагают, что под действием сильной щелочи бензантрон енолизуется в указанный ниже ненасыщенный остаток, который образует димер дикалиевой соли дигидро-4,4'-дибензантронила и затем окисляется в 4,4'-дибензантронил (IX). Об активизации положения 4 в молекуле бензантрона

<sup>67</sup> IG, англ. пат. 379798.

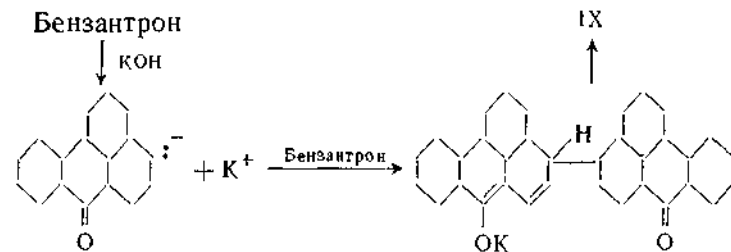
<sup>68</sup> Clag, Ber. 69, 1687 (1936).

<sup>69</sup> Scholl, Seer, Ann. 394, 129, 171 (1912).

под действием щелочи свидетельствует тот факт, что 3,3'-дибензантронил (VIII) может быть превращен в дибензантрон в значи-



тельно более мягких условиях щелочного плавления, чем 4,4'-дибензантронил. Брэдли<sup>70</sup> высказал предположение, что по аналогии с гидросилированием бензантрона, происходящим за счет присоединения аниона (гидроксильной группы) к бензантронну во время его сплавления со щелочью в присутствии окислителя, самоконденсация бензантрона в присутствии едкого кали является результатом действия аниона бензантрона на бензантрон



В результате непрерывного улучшения методов производства виолантрона его получают сейчас в промышленности в значительно более чистом виде, чем раньше; выходы также сильно увеличились. Присутствие фенольных побочных продуктов в бензантронне, обеспечивающих гомогенность плава, является необходимым фактором при первоначальном щелочном плавлении для получения виолантрона; сама реакция является сложной и неизбежно сопровождается образованием побочных продуктов. Однако интересно отметить, что, несмотря на многочисленные усовершенствования процесса, описанные в патентной литературе, включая и ступенчатый синтез, основным промышленным способом остается щелочное плавление бензантрона, и успешное получение красителя с желаемым оттенком и хорошим выходом зависит от чистоты бензантрона и тщательности проведения плавления в оптимальных условиях. При превращении

<sup>70</sup> Dyer 100, 706 (1948).



бензантрона в дибензантрон сплавлением со спиртовым едким кали образуется также и изодибензантрон (см. ниже); однако чистый дибензантрон можно получить проведением плавки в нафталине с добавлением щелочной соли органической кислоты, например ацетата натрия, и окислителя, например нитрита натрия.<sup>71</sup> Считают, что ацетат натрия препятствует разложению 4,4'-дибензантронила (IX), который является первым продуктом реакции, и таким образом предотвращает образование изодибензантрона, в то время как окислитель переводит соединение IX в дибензантрон. В других патентах для улучшения протекания реакции предлагается добавлять тонкоизмельченный металл к калийному плаву<sup>72</sup> или добавлять окисляющие вещества до выливания плава в воду.<sup>73</sup> Из различных веществ, которые предлагается добавлять к едкому кали и ацетату натрия в виолантронном плаве, стоит упомянуть фенолят щелочного металла, окислитель (нитрит натрия) и окись щелочного металла (окись натрия) для связывания воды в реакционной массе.<sup>74</sup> В процессе, применяемом фирмой IG,<sup>1</sup> сплавляют бензантрон (240 кг) и «антраценовые остатки, очищенные от карбазола», или нафталин в качестве флюса при 120° и добавляют смесь (600 кг) 67—68%-ного едкого кали и 27—28%-ного едкого натра (смесь такого же состава, как при производстве Индантренового синего) вместе с безводным ацетатом натрия (50 кг). Реакция начинается при 180°; плавку проводят при 225—230° в течение 1—1,5 часа. Краситель очищают восстановлением, осветлением раствора кизельгуром, фильтрованием и обратным окислением (выход 78,7%). Индантреновый темно-синий ВО является смесью виолантрона (91%), Индантренового черного BGA (нитровиолантрона) и Индантренового оранжевого RRT (3%). Смесь Индантренового темно-синего ВО (51%), Индантренового флотского синего BF (30%) и Индантренового оливково-зеленого В (19%) выпускается под названием Индантреновый темно-синий GB.<sup>3</sup> Каледоновый темно-синий 2R и BM, выпускаемые фирмой IG, являются виолантроном с соответствующими добавками для подцветки.

Для очистки технического виолантрона (а также изовиолантрона) его размешивают с 94,5—97,5%-ной серной кислотой при 50° или при более низкой температуре до образования крупных кристаллов красителя, разбавляют примерно до 90% и фильтруют суспензию.<sup>75</sup> Виолантрон повышенной чистоты можно получить через соединения VIII или IX, но в экономическом отношении ни один из этих методов не выдерживает сравнения со старым методом прямого плавления. При обработке бензантрона двуокисью марганца и концентрированной серной кислотой при 0° в течение нескольких

часов образуется с 50%-ным выходом соединение VIII (темно-желтые иглы, т. пл. 412—414°) и 2-оксидибензантрон.<sup>59, 76</sup> Если при окислении бензантрона в соединение VIII и в соединение IX, а также дибензантрона в 16,17-диоксидибензантрон (см. ниже) двуокисью марганца и серной кислотой снизить концентрацию кислоты до 82—85%, то образуются более чистые продукты.<sup>77</sup> 4,4'-Соединение (IX) (желтые иглы, т. пл. 320—321°) образуется при нагревании бензантрона со спиртовым раствором едкого кали.<sup>59, 76</sup> Оба дибензантронила могут быть переведены в чистый дибензантрон с хорошим выходом: соединение VIII — сплавлением с метанольным раствором едкого кали при 115—120°; соединение IX — сплавлением с едким кали при 250°.<sup>59, 76, 78</sup> Циклизацию соединения IX и его продуктов замещения, например дибром- и диантрохинониламиносоединений, можно осуществить с помощью 80—90%-ной серной кислоты при 115—140° в присутствии окислителей, подобных нитриту натрия и мышьяковокислого натрия.<sup>79</sup> Для циклизации соединения VIII в дибензантрон можно применить четыреххлористые титан и цирконий.<sup>80</sup>

Краситель, полученный хлорированием виолантрона в нитробензоле, выпускается под названием Индантреновый фиолетовый RT (CI 1100).<sup>81</sup> Тетрахлорвиолантрон (Индантреновый флотский или морской синий RB), получаемый хлорированием виолантрона в трихлорбензоле или фталевом ангидриде при 145°, и монобромвиолантрон (Индантреновый флотский синий BF) имеют примерно ту же прочность ко всем воздействиям, что и виолантрон, а галогенирование применяется для изменения оттенка. Хлорирование необходимо проводить в органическом растворителе, так как хлорирование в неорганическом растворителе, например в серной кислоте, приводит к образованию красителя с другим расположением атомов хлора и ухудшает прочность окрасок к влаге.<sup>7</sup> Если бромирование производится бромистоводородной кислотой,<sup>82</sup> то в качестве растворителя может применяться хлорсульфоновая кислота; этот метод был применен к антрахиноновым кубовым красителям других ти-

<sup>76</sup> См. также IG, герм. пат. 407838; 409689; 411013; 431774; 438467; 450999. Thompson, Thomas and Scottish Dyes, англ. пат. 251313. Weiss, Trans. Faraday Soc. 42, 116 (1946) приводит это окисление в качестве примера простого переноса электронов в системе с сопряженными двойными связями, у которых  $\pi$ -электроны слабо связаны.

<sup>77</sup> du Pont, англ. пат. 430914; ICI, англ. пат. 418202; 405706; см. также Le c, Howell and du Pont, ам. пат. 2413507.

<sup>78</sup> Pandit (неопубликованная работа) нашел, что переход соединения VIII в дибензантрон облегчается в присутствии глюкозы (по весу примерно в 5 раз меньше, чем соединения VIII).

<sup>79</sup> Howell and du Pont, ам. пат. 2388743.

<sup>80</sup> Lecher, Scalera, Forster, and American Cyanamid, ам. пат. 2416931.

<sup>81</sup> По данным Фокса [Fox, J. Soc. Dyers Colourists 65,520 (1949)] Ализарновый флотский синий R (ICI), вероятно, является 16,17-дихлорвиолантроном.

<sup>82</sup> IG, герм. пат. Anm. J. 36753.

<sup>71</sup> du Pont, англ. пат. 430665.

<sup>72</sup> Kyrides and National Aniline, ам. пат. 1908712.

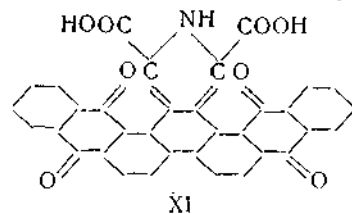
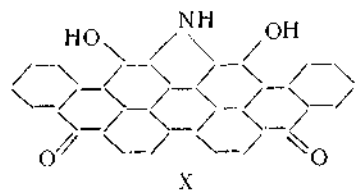
<sup>73</sup> Selden Co., ам. пат. 1941771.

<sup>74</sup> Waldron, Ulich and du Pont, ам. пат. 2293783.

<sup>75</sup> Perkins and du Pont, ам. пат. 2180299.

пов.<sup>83</sup> Дибензантрон и изодибензантрон, галоидированные в хлорсульфоновой кислоте в присутствии серы, образуют синие красители, в молекуле которых имеются атомы хлора и серы; у этих красителей удовлетворительные прочности и удовлетворительная красящая способность.<sup>84</sup> 16,17-Диэтилдибензантрон и соответствующие изопродизольные можно получить обычным путем из 2-этилбензантрона; первый из них является синим, а второй сине-фиолетовым красителем. Галоидопродизольные красят в синий, серый и коричнево-фиолетовый цвета, и все они отличаются прочностью к каплям воды; дибензантроны, в молекуле которых нет заместителей в положениях 16, 17, непрочны к этому воздействию.<sup>85</sup>

**Нитро- и аминовидантроны.** Нитрование дибензантрона азотной кислотой в уксусной кислоте, нитробензоле или хлоруксусной кислоте (последняя применяется в способе фирмы IG) при 20—35° приводит к образованию смеси моно- и динитробензантронов, окрашивающей в неровные зеленые тона (Индантроновый зеленый В) (Балли, 1904; CI 1102) и не представляющей практической ценности.<sup>86</sup> Так как во время кубования нитрогруппы восстанавливаются, то на волокно наносится смесь аминодибензантронов. При окислении зеленого красителя на волокне гипохлоритом (содержащим около 0,5% активного хлора) при комнатной температуре образуется глубокий прочный черный цвет.<sup>87</sup> Нитровидантрон выпускается под наименованием Индантроновый черный В, ВВ, ВГА и является ценным и широко применяющимся красителем. Из других технических нитробензантронов можно назвать Каледоновый черный NB и 2BM, Понсолевый черный ВА и Карбантроновый черный В. Местоположение нитрогрупп и строение черных красителей, образующихся на волокне, еще не установлены. Маки<sup>88</sup> предполагает, что нитрогруппы находятся в положениях 16,17, так как при окислении соответствующего диаминосоединения хромовой и серной кислотами сначала образуется коричневый растворимый в щелочи продукт X и затем дикарбоновая кислота XI; однако пред-



<sup>83</sup> Ciba, швейц. пат. 176037; франц. пат. 724482.

<sup>84</sup> IG, англ. пат. 419666.

<sup>85</sup> Schlichting, Hrubesch and General Aniline and Film, ам. пат. 2282250.

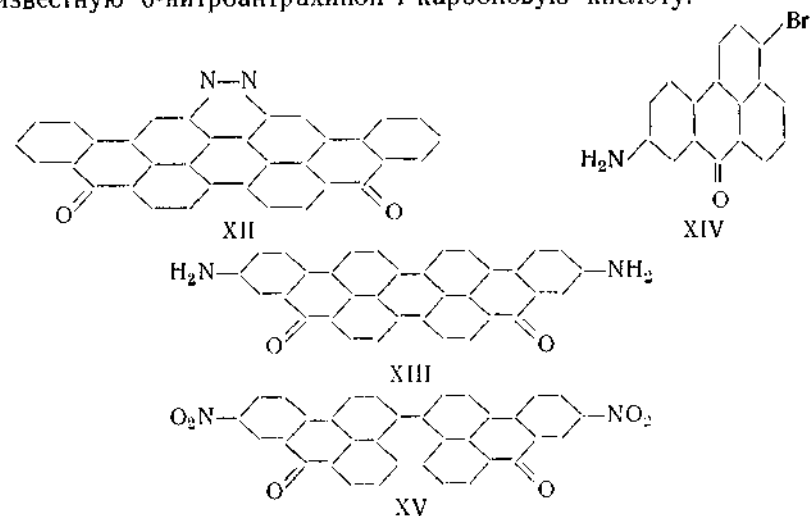
<sup>86</sup> BASF, герм. пат. 402641.

<sup>87</sup> BASF, герм. пат. 185222; 226215; Ciba, герм. пат. 448908.

<sup>88</sup> Maki, Nagai, Hayashi, J. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl. Binding 38, 710B (1935).

ложенные структуры выведены главным образом на основании определения азота.

Исходя из предположения, что нитрогруппы находятся в положениях 16,17, Маки сделал вывод, что черный краситель, образующийся при окислении гипохлоритом диамина на волокне, является производным пиридазина (XII). Однако Беннетт, Причард и Симонсен<sup>89</sup> получили азотсодержащую карбоновую кислоту окислением динитробензантрона хромовой кислотой и этим исключили возможность 16, 17-ориентации нитрогрупп, так как окисление бензантрона приводит к образованию антрахинон-1-карбоновой кислоты. По аналогии с другими реакциями замещения в ряду бензантрона они рассматривают динитродибензантрон как 3,12-динитросоединение; при окислении образуется динитродиаантрахинолиндикарбоновая кислота, восстановлением которой и дезаминированием через соль диазония получают 2,2'-диаантрахинонил-1,1'-дикарбоновую кислоту, идентичную продукту окисления самого дибензантрона. Однако Пандит и Тилак<sup>90</sup> осуществили синтез подлинного 3,12-диаминодибензантрона (XIII) двумя путями и нашли, что он отличается от продукта восстановления динитродибензантрона. Синтез 3,12-диаминодибензантрона был осуществлен а) действием палладированного углекислого кальция, гидразина и метанольного раствора едкого кали на 3-бром-9-аминобензантрон (XIV) и б) действием спиртового раствора едкого кали на 9,9'-динитро-3,3'-добензантронил (XV). Структура соединения XV доказана окислением его в известную 6-нитроантрахинон-1-карбоновую кислоту.



Дибензантрон можно непосредственно аминировать действием

<sup>89</sup> JCS 31 (1943).

<sup>90</sup> Pandit, Tilak, Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci., 32A, 39 (1950).

гидроксиламина, его N- или O-сульфоновыми кислотами, или их солями. Эта реакция проводится в серной кислоте (94—100%-ной), в присутствии соединений ванадия и молибдена.<sup>91</sup>

В настоящее время в ряду бензантрона имеются красители, которые дают черные окраски без предварительного крашения в зеленый цвет с последующим окислением на волокне. Эти «прямые черные» красители могут быть получены различными способами. Фирма IG выпускает три Индантреновых прямых черных под марками B, R и RB. Способ получения Индантренового прямого черного RB заключается в конденсации тетрабромпирантрона с  $\alpha$ -аминоантрахиноном (0,5 моля) и аминодибензантроном (3,5 моля) в растворе нитробензола в присутствии окиси меди и ацетата натрия.<sup>1</sup> Аминовиолантрон получают для этой цели в свободном виде восстановлением нитросоединения при помощи сульфида натрия. Индантреновый прямой черный RB красит из темно-синего куба в сочные черные тона с исключительной прочностью ко всем воздействиям. Этот краситель упоминался раньше в связи с полиантримидами и карбазолами, где указывалось, что с увеличением числа антрахиноновых остатков в молекуле красителя увеличивается его прочность к кипячению со щелочью. Индантреновый черный RB и подобные ему красители с несколькими антрахиноновыми ядрами в молекуле обладают очень большой прочностью к бучению, кроме того, такие полиантрахиноноидные красители обладают ценным свойством — хорошим средством к волокну и способностью ровно окрашивать.

Другие прямые черные красители получают видоизменением молекулы дибензантрона: окислением хромовой кислотой получают соединения неустановленного строения (например Парадоновый прямой черный, вероятно являющийся гидроксильированным дихиноном); нагреванием нитродибензантрона — Каледоновый прямой черный AC; восстановлением спиртовой суспензии нитродибензантрона, нитродибензантронила или нитрозодибензантрона сульфидом натрия и нагреванием амина без выделения при 210—215° с едким кали<sup>92</sup> или сплавлением диаминодибензантрона при 290° с едкой щелочью, хлоратом калия и фенолятом натрия.<sup>93</sup> Нитродибензантроны, пригодные для превращения в прямые черные красители, могут быть получены нитрованием дибензантрона в серной кислоте. 3,3'-Дибензантронил (VIII) превращается в серые или черные красители нитрованием, восстановлением и нагреванием со спиртовым раствором едкого кали в условиях, не допускающих отщепления азота.<sup>94</sup> Если при щелочной плавке диамино-4,4'-добенз-

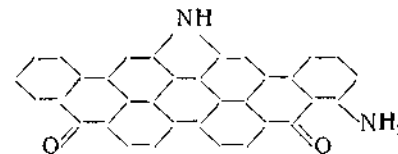
<sup>91</sup> Robson and ICI, англ. пат. 585560; Turcki, герм. пат. 287756; англ. пат. 564610; 626661; BASF, англ. пат. 204241; по данным Фокса [Fox, J. Soc. Dyers Colourists 65, 520 (1949)] Индантреновый серый 3B является 16,17-диаминодибензантроном.

<sup>92</sup> Howell and du Pont, ам. пат. 2310087.

<sup>93</sup> Wuerz, Perkins, Granger and du Pont, ам. пат. 2334891.

<sup>94</sup> Newport Co., англ. пат. 365532.

антронила применяют спиртовой раствор едкого кали при 190—250°, то получают кубовые красители серого и черного цвета, стойкие к каплям воды.<sup>95</sup> Так, например Индантреновый серый 3G<sup>1</sup> получают динитрованием 4,4'-добензантронила, восстановлением нитросоединения в диамин и циклизацией при помощи спиртового раствора едкого кали.



Индантреновый серый 3G

Красители этого типа можно получить действием гидроксил-амина на дибензантрон. Если дибромдибензантрон, полученный бромированием дибензантрона в хлорсульфоновой кислоте в присутствии переносчика галоида, сконденсировать с двумя молями  $\alpha$ -аминоантрахинона и затем подвергнуть плавлению с едким кали или хлористым аммонием, то образуется продукт, окрашивающий волокно из куба в прочные серые или черные тона.<sup>96</sup> Продукт конденсации моноаминопирантрона (2 моля) с дибромвиолантроном (1 моль) окрашивает хлопок в оливковые или зеленовато-черные тона из красно-фиолетового куба.<sup>97</sup> Продукт конденсации аминодибензантрона с 2,4-динитрохлорбензолом красит в сине-серые цвета, прочные к хлору.<sup>98</sup>

**Диокси- и диметоксивиолантроны.** Одним из важнейших открытий британской красочной промышленности является Каледоновый нефритовый зеленый X (Индантреновый ярко-зеленый B; FFB) (Дэвис, Фрезер-Томсон и Томас, 1920; CI 1101).<sup>99</sup> Окислением дибензантрона двуокисью марганца и серной кислотой получают 16,17-дисксидибензантрон (XVI), который красит в зеленые тона, но обладает плохой кроющей способностью. Метилирование в нитробензольном растворе диметилсульфатом в присутствии безводного углекислого калия приводит к образованию диметилового эфира, окрашивающего в ровные яркие и красивые сине-зеленые цвета превосходных прочностей (к свету 7—8; к кипячению в щелочи и к хлору 4—5).<sup>100</sup> Строение этого красителя подтверждено его

<sup>95</sup> IG, англ. пат. 512189.

<sup>96</sup> Fleisher and National Aniline, ам. пат. 2232700.

<sup>97</sup> Ogilvie and Allied Chemical and Dyestuff, ам. пат. 2300832.

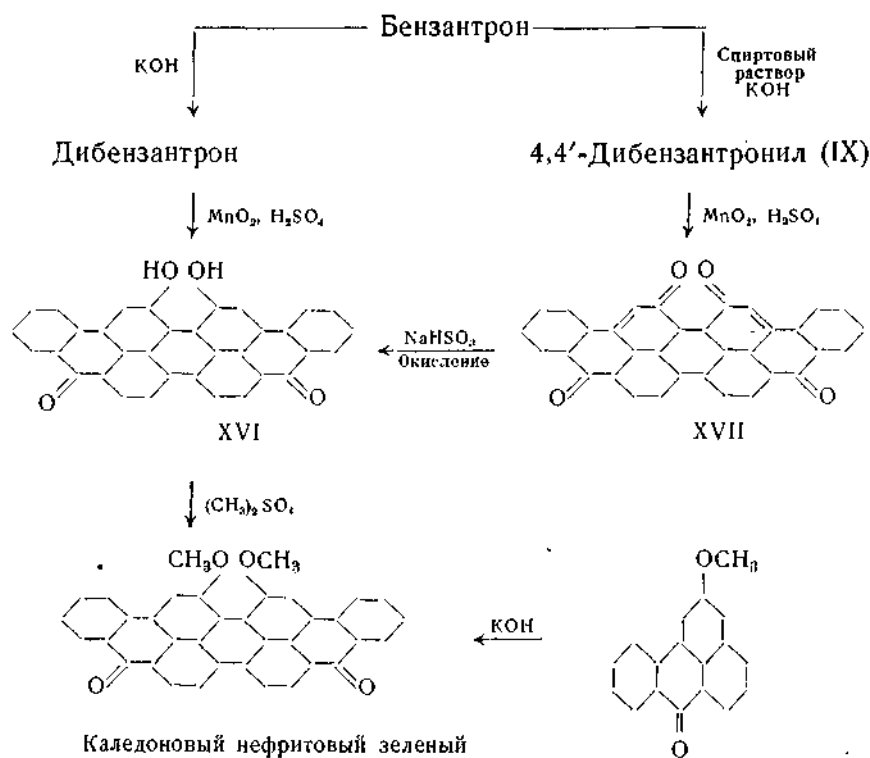
<sup>98</sup> General Aniline and Film, ам. пат. 2481449.

<sup>99</sup> Davies, Thomson, Thomas and Scottish Dyes, англ. пат. 181304; 193431 см. также Thomson, J. Soc. Dyers Colourists 42, 124 (1926); J. Soc. Chem. Ind. 52, 946 (1933); Howell and du Pont, ам. пат. 2140455.

<sup>100</sup> По данным Фокса [Fox, J. Soc. Dyers Colourists 65, 520 (1949)] Каледоновый нефритовый зеленый 3BS является вероятно диэтоксидибензантроном,

## СХЕМА 3

Синтез Каледонового нефритового зеленого



синтезом из 2-метоксибензантрона (коричневато-желтые кристаллы, т. пл. 174—174,5°), который можно получить различными способами (схема 4).<sup>101</sup>

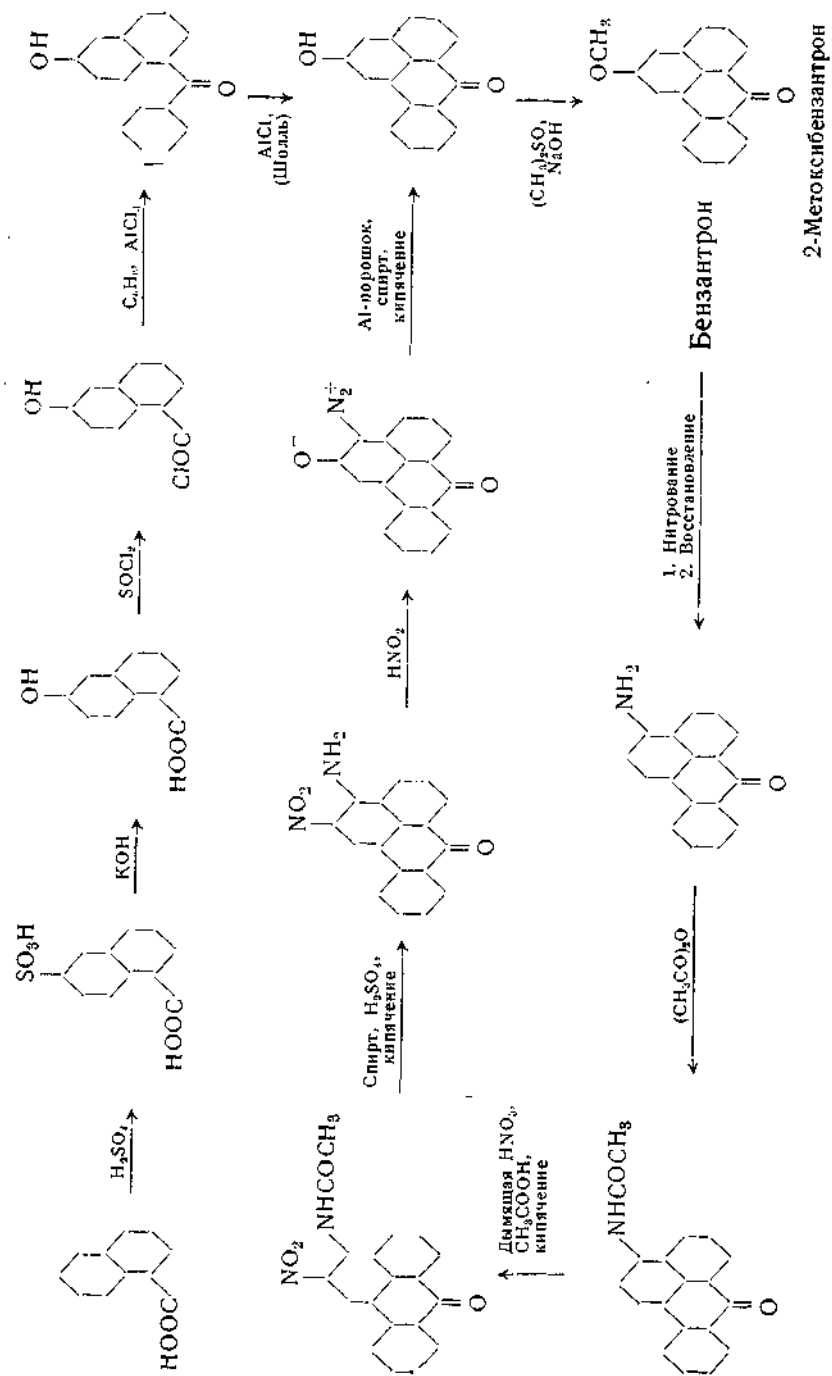
В методе получения 16,17-диметоксидибензантрона, принятом фирмой IG (Лютрингхаус и Нересгеймер, 1922),<sup>102</sup> исходят из 4,4'-дибензантронила (IX), который получают нагреванием бензантрона (200 кг) с едким кали (500 кг; 90%-ный) и безводным ацетатом натрия (60 кг) в изобутиловом спирте (385 кг) при 112° в течение 1—4 часов и разбавлением водой (1000 л). Из образовавшихся при этом двух слоев отделяют верхний, который окисляют при 50° 12%-ным раствором гипохлорита натрия (80 кг) в воде (600 л). После удаления изобутилового спирта отгонкой

<sup>101</sup> Schirmacher; Zahn, Ochwat, Wilke, ам. пат. 1614398; герм. пат. 413738; см. также Baddar, JCS 1088 (1948).

<sup>102</sup> BASF, герм. пат. 411013.

## СХЕМА 4

Синтез 2-Метоксибензантрона



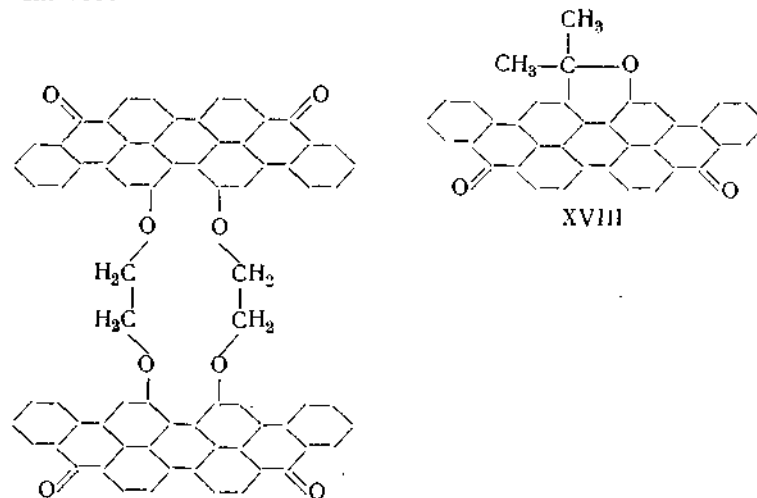
с паром соединения IX отделяют и сушат (выход 82%). После растворения соединения IX (150 кг) в 96%-ной серной кислоте (4000 кг) и воде (560 л) и окисления двуокисью марганца (192 кг) при 25—30° в течение 4 часов смесь выливают в водный раствор бисульфита натрия, кипятят и получают 16,17-диоксидибензантрон (XVI) с почти количественным выходом. Продуктом прямого окисления является 16,17-дикетодибензантрон (XVII), который затем восстанавливают в соединение XVI действием бисульфита. Метилирование проводят нагреванием соединения XVI (150 кг) в трихлорбензоле (2370 кг) с метил-*n*-толуолсульфонатом (245 кг) и безводным углекислым калием (180 кг) при 210° в течение 4 часов. После охлаждения до 150° и отгонки в вакууме досуха получают продукт, выпускаемый под названием Индантреновый ярко-зеленый В. Более чистую марку этого красителя, Индантреновый ярко-зеленый FFB, получают фильтрованием горячего трихлорбензольного раствора при 150° на фильтрпрессе, промыванием продукта горячим трихлорбензолом и сушкой (выход 144 кг). В обоих случаях краситель диспергируют из серной кислоты.<sup>1</sup> Метилированием соединения XVI диметилсульфатом и углекислым натрием в кипящем трихлорбензоле в присутствии фенола получают «улучшенный зеленый кубовый краситель» с меньшим содержанием соединения XVII, образующегося во время реакции.<sup>103</sup>

Для отделения продукта частичного алкилирования от диалкоксидибензантрона его обрабатывают водной щелочью и пиридином, в которых продукт неполного алкилирования растворяется.<sup>104</sup>

Галоидирование диметоксидибензантрона следует проводить в условиях, в которых галоидоводородные кислоты, образующиеся в процессе реакции, не вызывают деметилирования. Бромирование можно успешно проводить в смеси 96%-ной серной кислоты и 24%-ного олеума при 40°; после введения брома добавляют нитрит натрия в количестве около одной шестой от веса брома. Каледоновый нефритово-зеленый G или 2G (Индантреновый ярко-зеленый GG) является дибромсоединением, а марка 4G — смесью зеленого 2G и Алголевого желтого 8G (Индантреновый желтый GF).<sup>105</sup>

Этиленовый эфир соединения XVI является зеленовато-синим красителем (Каледоновый темно-синий G). Аналог этого красителя, выпускаемый фирмой IG, Индантреновый флотский синий G, получают алкилированием диоксидибензантрона дибромэтиленом или β-хлорэтил-*n*-толуолсульфонатом.<sup>1, 106</sup> По прочности он не уступает

Индантреновому темно-синему ВО, имеющему значительно более красный оттенок.



Индантреновый флотский синий G

Для получения красителя более зеленоватого оттенка, чем соответствующее диметоксипроизводное,<sup>107</sup> 16,17-диоксидибензантрон (XVI) алкилируют β,β'-диоксидиэтиловым эфиром или аналогичными реагентами. Алкилирование диоксидибензантрона в некоторых случаях лучше проводить, применяя в качестве исходного соединения его сухую соль щелочного металла.<sup>108</sup> Бисоксикалькые эфиры соединения XVI, полученные нагреванием его с алифатическим или циклоалифатическим α,β-эпоксидом и гетероциклическим основанием, являются сине-зелеными кубовыми красителями; сульфатированием из них можно получить кислотные красители для шерсти тех же оттенков.<sup>109</sup>

Моноизопропиловый или изобутиловый эфиры соединения XVI превращаются при нагревании в растворителе в щелочной среде при температуре около 150° в сине-зеленые кубовые красители, прочные к кислотам и щелочам; они отличаются от эфиров нормального строения соединения XVI стойкостью к кислотному гидролизу. Для получения зеленых кислотных красителей для шерсти эти красители можно сульфировать без отщепления алкильных групп. Высказано предположение,<sup>110</sup> что при этом происходит отщепление воды за счет гидроксильной группы в положении 16 и атома водорода вторичной алкильной группы с образованием пиранового кольца,

<sup>103</sup> Cincinnati Chemical Works and Ciba, англ. пат. 636008.

<sup>104</sup> Beckett and ICI, ам. пат. 2388665; англ. пат. 581259.

<sup>105</sup> Fierz-David, Künstliche organische Farbstoffe, Berlin, 1926; IG, герм. пат. 436828.

<sup>106</sup> См. также Stallmann and du Pont, англ. пат. 546997; Maki, J. Chem. Ind. Japan, 46, 1256 (1943).

<sup>107</sup> du Pont, ам. пат. 1947047.

<sup>108</sup> Stallmann and du Pont, ам. пат. 1950366.

<sup>109</sup> Young, Gey and du Pont, ам. пат. 2302733; см. также ам. пат. 2183626—7.

<sup>110</sup> du Pont, англ. пат. 434152.

как в соединении XVIII. 16,17-Диоксидибензантрон (XVI) образует стойкое лейкосоединение,<sup>111</sup> которое может быть выделено в виде моносодиевой соли из гидросульфитного куба изменением pH до 9—12 при 60—90° до полного выпадения осадка; это соединение растворяется в серной кислоте с синим окрашиванием и не изменяется при осаждении даже после нагревания при 100°. Описаны его производные и производные нормальных лейкосоединений; первые также этерифицируются с образованием дисульфозэфиров.<sup>112</sup> Динитропроизводное соединения XVI может быть получено и восстановлено в моно- и диаминосоединение.<sup>113</sup> 15-Амино- и 15,18-диамино-16,17-диоксидибензантроны под действием воды или разбавленных кислот или оснований превращаются соответственно в 15,16,17-три- или 15,16,17,18-тетраоксидибензантроны,<sup>114</sup> которые можно перевести алкилированием в синие, зеленые и зеленоватосиние кубовые красители.<sup>115</sup>

Более простой метод получения 15,16,17-триоксидибензантрона заключается в нагревании 16,17-дикетодибензантрона (XVII) только в серной кислоте или в серной кислоте с катализатором и в восстановлении полученного 15-окси-16,17-дикетодибензантрона.<sup>116</sup> Амино- или диаминодиоксидибензантроны, в молекуле которых имеется хотя бы одна NH<sub>2</sub>-группа в орто-положении к гидроксильной группе, превращают в оксазолы<sup>117</sup> и таким образом получают синие, зеленые или серые кубовые красители. 1,14,16,17-Тетраметоксидибензантрон является серо-зеленым кубовым красителем.<sup>118</sup> Дибензантрон и его производные обычно являются фиолетовыми, синими, зелеными или черными красителями; однако описаны также и красные кубовые красители неустановленного строения. Эти красители образуются при взаимодействии соединения XVI с галоидангидридами ароматических карбоновых кислот в присутствии хлористого или хлорного железа и обработкой образующихся синеватых красителей аммиаком, аминами, амидами кислот или фенолгидразином.<sup>119</sup>

Флуоресцирующие красители для подкраски нефтяных масел получают обработкой оксидибензантронов, изодибензантронов или их лейкопроизводных в безводном органическом растворителе эфирами хлоркарбоновых кислот (этиловым или октадециловым); примером такого соединения является бис-карбэтоксипроизводное лейкодиметоксидибензантрона.<sup>120</sup>

<sup>111</sup> du Pont, ам. пат. 2183625.

<sup>112</sup> du Pont, ам. пат. 2188320.

<sup>113</sup> IG, англ. пат. 442860.

<sup>114</sup> IG, герм. пат. Ант. J., 52762.

<sup>115</sup> IG, англ. пат. 462659.

<sup>116</sup> IG, герм. пат. Ант. J., 52858.

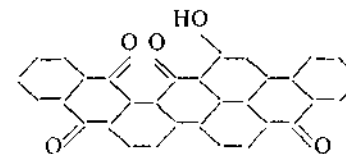
<sup>117</sup> IG, англ. пат. 456579.

<sup>118</sup> Maki, Kikuchi, Ber., 71, 2031 (1938).

<sup>119</sup> IG, англ. пат. 480284; 504478.

<sup>120</sup> du Pont, ам. пат. 2258400.

О связи между дибензантронами и дибензпиренхинонами свидетельствует тот факт, что окисление 16,17-дикето- или -диоксидибензантрона при помощи азотной и серной кислот в присутствии пятиокси ванадия приводит к образованию 9-окси-1,2-бензо-6,7-(2',1')-антрахинонпирен-3,8-хинона (XIX).<sup>1, 121</sup> Метилированием получают прочный желтый краситель; описаны также и оранжевые кубовые красители подобного типа, однако они слишком дороги для промышленного производства.



XIX

Было высказано предположение, что кубовые красители, подобные Каледоновому нефритово-зеленому, могут быть использованы для калибрования приборов для анализа угля, так как эти красители могут быть получены в чистом виде в большом количестве.<sup>122</sup> На основании опытов по карбонизации большого числа кубовых красителей было установлено, что диэтоксидибензантрон образует большой объем газа и у него большая теплотворная способность, чем у диметоксисоединения: это указывает на наличие в битуминозных углях алифатических периферийных групп.

**Изодибензантрон** (см. схему 5) (Балли и Вольф, 1906; CI 1103) был впервые получен нагреванием 3-хлорбензантрона (I) со спиртовым раствором едкого кали при 150°;<sup>123</sup> соединение I легко получается хлорированием бензантрона в водной суспензии при 100°. Вероятно образование изовиолантрона из бензантрона протекает через стадию образования 3-хлорбензантрона (I), который дает анион II, замещающий атом хлора в другой молекуле 3-хлорбензантрона с образованием соединения III; повторение процесса отщепления протона и замещения атома галоида приводит к образованию изовиолантрона.<sup>124</sup>

Современный метод получения изодибензантрона значительно усовершенствован по сравнению с первоначальным и проходит через стадию промежуточного образования 3,3'-дибензантронилсульфида или селенида.<sup>125</sup> Может быть применен также соответствующий сульфид; в этом случае конверсия может быть осуществлена

<sup>121</sup> G, англ. пат. 480882.

<sup>122</sup> Gibson и соp., Inst. Fuel Wartime Bull., Feb. 128 (1945).

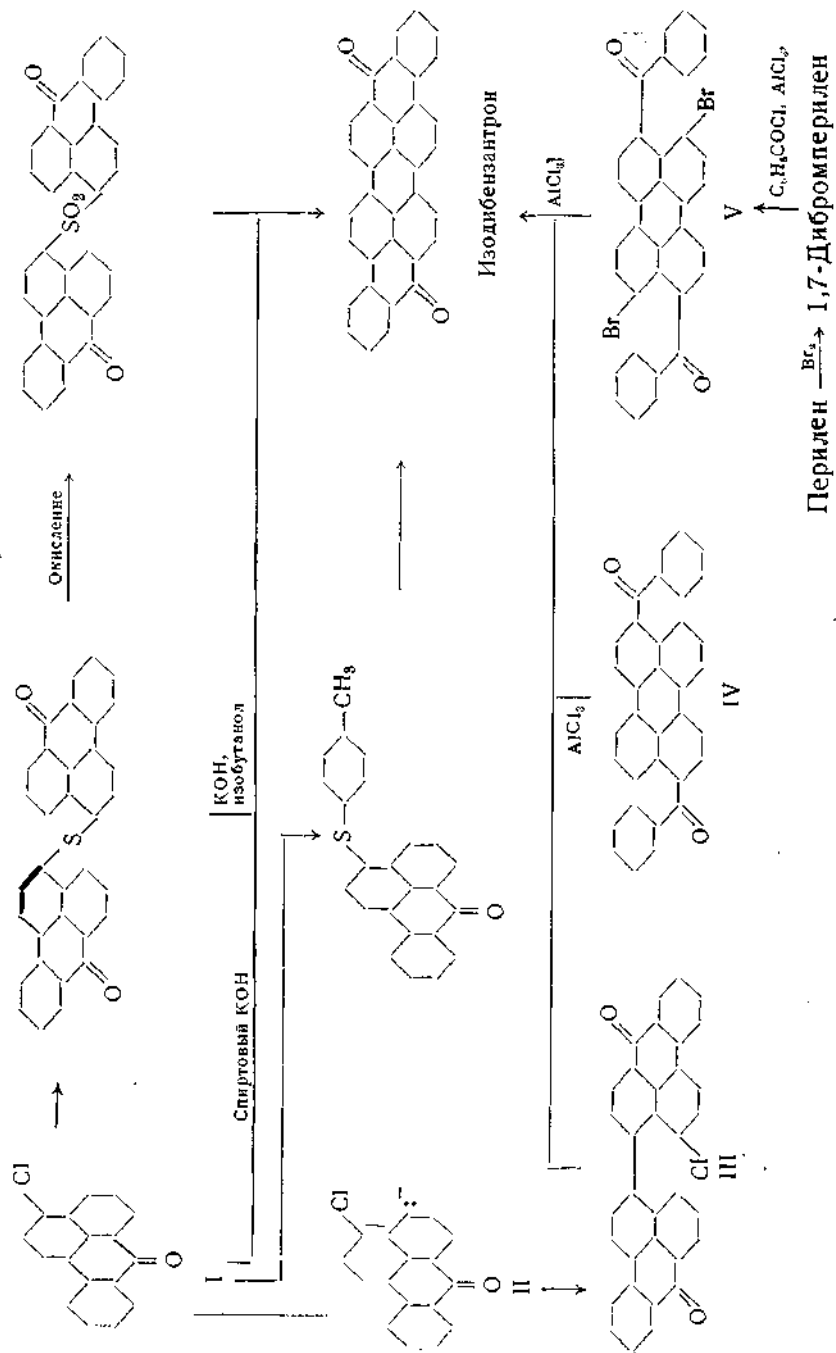
<sup>123</sup> BASF, герм. пат. 194252.

<sup>124</sup> Bradley, Jadhav, JCS 1622 (1948); ср. Schwenk, Chem. Ztg. 52, 62 (1928).

<sup>125</sup> du Pont, англ. пат. 370905; IC, герм. пат. 441748; 443022; 448262; ICI, англ. пат. 367462; см. также Nagai, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 45, Suppl. binding, 149, 151 (1942).

СХЕМА 5

Синтез изодибензантрона



при температуре водяной бани. 3,3'-Дибензантронилсульфид превращается в изовиолантрон с 80%-ным выходом при кипячении с едким кали (1,5 вес. части) в изобутаноле в течение 2 часов. Перкинс описал очень простой процесс, в котором 3-бромбензантрон превращают в дибензантронилселенид или сульфид нагреванием с щелочной солью селенида или сульфида и, добавляя едкое кали при нагревании, получают изодибензантрон.<sup>126</sup>

3,3'-Дибензантронилселениды получают обработкой соединения I или его производных селенидом щелочного металла в воде или спирте. В зависимости от применяемых условий могут быть получены также диселенид и селенистый водород.<sup>127</sup> Диселенид и селенид натрия могут быть превращены в дибензантронилселенид нагреванием с растворителем в присутствии металла, например меди, или без него.<sup>128</sup> Дибензантронилселенид можно синтезировать из натриевой соли бензантронилселенида и 3-галогидобензантрона.<sup>129</sup> При сплавлении 3,3'-дибензантронилселенида с алколюлятом натрия образуется изодибензантрон в очень чистом состоянии.<sup>130</sup> Галоидо-3,3'-дибензантронилселенид можно сконденсировать с аминоантрахиноном и полученный имид превратить в кубовый краситель сплавлением с едким кали.<sup>131</sup> Антрахинонил-3-бензантронилселенид смешанного типа образуется при конденсации галоидантрахинона с натриевой солью 3-бензантронилселенида. Некоторые из этих соединений являются фиолетовыми и синими кубовыми красителями.<sup>132</sup> 3-Хлор-3',4'-дибензантронил образуется с 25%-ным выходом при обработке соединения I спиртовым раствором едкого кали при 100° в течение одного часа, а при дальнейшем плавлении образуется изодибензантрон.<sup>133</sup>

Строение изодибензантрона было подтверждено его образованием при запекании 3,9-дибензоилперилена (IV) с хлористым алюминием; значительно легче протекает циклизация 3,9-дибром-4,10-дибензоилперилена (V).<sup>134</sup> Применяя окисление изодибензантрона хромовой и уксусной кислотами, получают 1,2,5,6- или транс-бисангулярный дифталоилантрахинон.<sup>135</sup>

Интересным синтезом 3,4'-дибензантронила является конденсация метиленаантрона (VII) с 4-бензантронилакриловой кислотой

<sup>126</sup> Perkins and du Pont, ам. пат. 21153312.

<sup>127</sup> du Pont, ам. пат. 1965855.

<sup>128</sup> du Pont, ам. пат. 1999996.

<sup>129</sup> du Pont, ам. пат. 1999999.

<sup>130</sup> Scalera, Forster and American Cyanamid, ам. пат. 2468606.

<sup>131</sup> du Pont, ам. пат. 1977242.

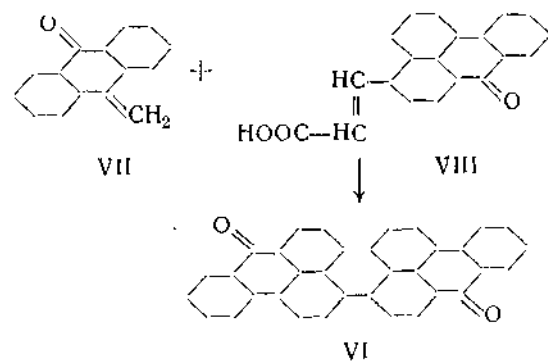
<sup>132</sup> du Pont, ам. пат. 1999997.

<sup>133</sup> Nakaniishi, J. Chem. Soc. Japan, 55, 483 (1934).

<sup>134</sup> Scholl, Seer, Ann. 394, 126 (1912); Zinke и сопр., Ber. 58, 323, 799, 2222 (1925); Marschalk, Bull. soc. chim. 41, 706 (1927).

<sup>135</sup> Scholl, Meyses, Ber. 61, 2550 (1928); см. также Maki, Nagel, Ber. 70, 1867 (1937).

(VIII) в нитробензоле, который действует как растворитель и как окислитель.<sup>136</sup>



Изодинбензантрон (Изовиолантрон; Индантреновый фиолетовый R) вытеснен его галоидпроизводными, более яркими и прочными, обладающими также и лучшей кроющей способностью.<sup>137</sup> Хлорирование, например при помощи хлористого сульфурла в нитробензоле, приводит к образованию дихлорпроизводного (Индантренового ярко-фиолетового RR; Каледонового ярко-пурпурного 4R; CI 1104). Бромированием в хлорсульфоновой кислоте в присутствии небольшого количества серы получают Индантреновый ярко-фиолетовый 3B, в котором содержится 15,5% брома и 1,8% хлора и который красит в более синие оттенки.<sup>2</sup> Установлено также, что Индантреновый ярко-фиолетовый 3B является 6,15-дибромизовиолантроном, содержащим 26—26,5% брома; его получают действием брома (75 кг) и вода (20 кг) на изовиолантрон (200 кг) в хлорсульфоновой кислоте (1600 кг) при 50° в течение двух часов.<sup>4</sup> Теоретически в молекуле дибромизовиолантрона содержится 26,1% брома, а в молекуле монобромизовиолантрона 15,0%. Эти яркие фиолетовые красители превосходят по качеству первых представителей этого ряда (дихлорсоединение, Индантреновый фиолетовый RR; дибромсоединение, Индантреновый фиолетовый B экстра; CI 1105), так как теперь галоидированию подвергают изодибензантрон значительно более высокой степени чистоты. Пурпурные и фиолетовые красители дибензантронного и изодибензантронного ряда имеют тенденцию к покраснению при смачивании; этот недостаток устраняется галоидированием красителей специальными методами, например хлорированием в растворителе при температуре ниже 130° с тем, чтобы получить дихлорпроизводное. Красителями такого типа являются Цибановый синий RA и G, Цибановый фиолетовый BW и Ализантреновый флотский синий.<sup>138</sup>

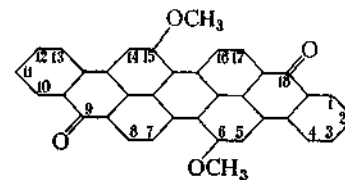
<sup>136</sup> du Pont, ам. пат. 2136998.

<sup>138</sup> BASF, герм. пат. 217570.

<sup>138</sup> Fraser—Thomson, Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 4-th ed., т. I, London, стр. 402.

Когда бензантронной реакции подвергается 2-метилантрахинон, то наряду с другими метилбензантронами получается 4-метилбензантрон. При использовании этих изомеров, остающихся после извлечения 4-метилбензантрона, для синтеза изодибензантронов получают красители с более синим оттенком, чем сам изодибензантрон. Смесь изомеров бромуют в 80—85%-ной серной кислоте и сплавляют со щелочью тотчас же или после превращения в сульфидные или селенидные производные.<sup>139</sup>

Каледоновый мингский синий X является 6,15-диметоксиизовиолантроном<sup>140</sup>



Каледоновый мингский синий X

Зеленовато-синие оттенки достигаются введением атома галонда; так, например, сплавлением 9,9'-дихлор-3,3'-добензантронилдиселенида со спиртовым раствором едкого кали, окислением двуокисью марганца и серной кислотой, восстановлением дихинона бисульфитом натрия и метилированием диоксисоединения<sup>141</sup> получают краситель более зеленого оттенка, чем Каледоновый мингский синий X. Зеленовато-синий краситель можно также получить галоидированием 6,15-диалкоксиизодибензантронов, образовавшихся при алкилировании продуктов окисления изодибензантрона.<sup>142</sup>

Окислением аминизодибензантронов нитритом натрия и разбавленной серной кислотой при 40—45° в течение нескольких часов и последующим кратковременным кипячением получают красители от серого до черного цвета, прочные к свету, стирке и хлору.<sup>143</sup>

**Различные производные бензантрона.** Цианантреновый O или Индантреновый темно-синий BT (Балли и Излер, 1904; CI 1117), образующиеся при щелочном плавлении «бензантронхинолина», теперь уже не применяются. «Бензантронхинолин», синтезированный действием глицерина и серной кислоты на β-аминоантрахинон, по предположению Балли,<sup>144</sup> является 5,6-пиридинопроводным бензантроном. Ангулярная, а не линейная ориентация доказана тем, что «бензантронхинолин» образуется при действии глицерина и серной

<sup>139</sup> Ciba, англ. пат. 441041.

<sup>140</sup> Geake, Trans. Faraday Soc. 37, 68 (1911).

<sup>141</sup> du Pont, ам. пат. 2170381.

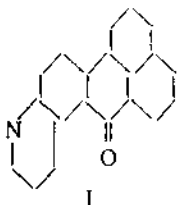
<sup>142</sup> IG, франц. пат. 810512; см. также герм. пат. 442511.

<sup>143</sup> Fleischer and Allied Chemical and Dyestuff, ам. пат. 2400195.

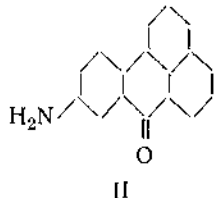
<sup>144</sup> Ber. 38, 196 (1905); Bailly, Scholl, Ber. 44, 1656 (1911); Graebe, Ann. 201, 333 (1880).



кислоты на 1,2-(N)-пиридиноантрахинон (5,6-фталойлхинолин); Гребе получил этот ангулярный пиридиноантрахинон перегонкой Ализаринового синего с цинковой пылью с последующим окислением образовавшегося пиридиноантрацена.<sup>144</sup> Пандит и Тилак<sup>90</sup> недавно нашли, что соединение, названное Балли «бензантронхинолином», является 9,8-производным соединения I. 9-Аминобензантрон (II; красные иглы, т. пл. 225—226°) был получен впервые Коппом



I



II

и Симонсенем<sup>145</sup> сложным путем, а именно: 3-бромбензантрон нитровали, образовавшийся 3-бром-9-нитробензантрон восстанавливали в 3-бром-9-аминобензантрон (красные иглы, т. пл. 274°) и дегалогидировали при помощи палладия, метанольного раствора едкого кали и нескольких капель гидразина;<sup>146</sup> при этом получалось соединение II вместе с 3,12-диаминодибензантроном. Пользуясь реакцией Скраупа, из соединения II получали соединение I, идентичное «бензантронхинолину», синтезированному Балли (светло-желтые иглы, т. пл. 251°). Следовательно, Индантреновому темно-синему ВТ соответствует приведенная ниже структурная формула.<sup>147</sup>



Индантреновый темно-синий ВТ

При обработке β-аминоантрахинона глицерином, серной кислотой и пятиокисью мышьяка образуются 5,6- и 6,7-фталойлхинолины. При действии глицерина, серной кислоты и медного порошка на 5,6-фталойлхинолин получается «бензантронхинолин», описанный Балли. Балли и Шолль выделили из продуктов взаимодействия глицерина и серной кислоты с β-аминоантрахиноном 6,7-фталойлхинолин, а не изомерное ему ангулярное соединение, что указывает на большую легкость превращения ангулярного соединения в соединении I. Реакция Балли является сложной, и из продуктов реакции

<sup>145</sup> JCS 209 (1942).

<sup>146</sup> Busch, Weber, Zink, J. pract. Chem. 155, 163 (1940).

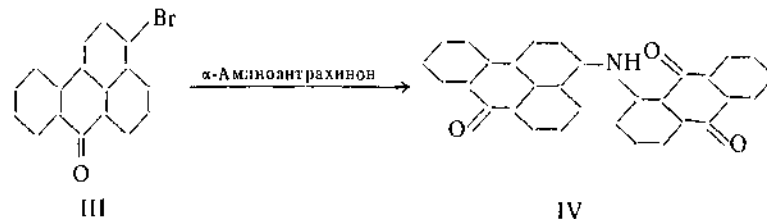
<sup>147</sup> Брэдли (частное сообщение) показал, что Индантреновый темно-синий ВТ является изовиолантроином производным, полученным из соединения I.

удаётся выделить по крайней мере еще один бензантронхинолин, а именно один из трех бензантронхинолинов, образующихся при действии глицерина, серной кислоты и меди на 6,7-фталойлхинолин.<sup>148</sup>

3-Бромбензантрон (III) можно получить почти с количественным выходом бромированием бензантрона; последний диспергируют из серной кислоты, нагревают до 70—75° в водной суспензии хлоруксусной кислоты с соляной кислотой и бромом и затем с гипохлоритом натрия; избыток галоида удаляют обработкой раствором бисульфита натрия. Обработка бензантрона рассчитанным количеством брома и эквивалентным количеством хлористого сульфурила при 80—90° также приводит к образованию чистого соединения III с 95%-ным выходом. В то время как при действии хлористого сульфурила происходит обычное хлорирование бензантрона, в присутствии брома он действует только как окислитель, и образование III протекает очень экономично.<sup>149</sup>

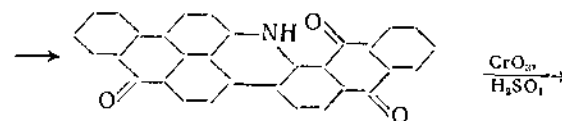
При бромировании бензантрона два моля брома абсорбируются двумя молями бензантрона и образуется комплексное соединение из одного моля солеподобного дибромпроизводного и одного моля бензантрона.<sup>150</sup>

При конденсации соединения III с α-аминоантрахиноном в расплавленном нафталине в присутствии окиси меди и последующей обработке образовавшегося вторичного амина IV едким кали

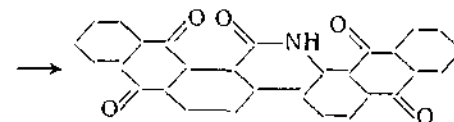


III

IV



Индантреновый оливково-зеленый В



V

<sup>148</sup> Pandit, неопубликованная работа.

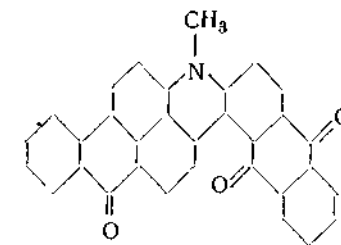
<sup>149</sup> Perkins, Deinet and du Pont, ам. пат. 2183835.

<sup>150</sup> Müller, Wiesemann, Ber. 69B, 2173 (1936).

в кипящем изобутиловом спирте в течение 3 часов происходит циклизация с образованием акридинового кольца и получается Индантреновый оливково-зеленый В, <sup>151</sup> прочный к свету (8), хлору (4—5) и кипячению с содой (4). Это соединение существует в двух модификациях, отличающихся по растворимости в пиридине. <sup>152</sup> Индантреновый оливково-зеленый В и его производные можно очищать восстановлением и высаливанием лейкосоединения. <sup>153</sup> Строение Индантренового оливково-зеленого В доказано окислением его в фенантридон (V). <sup>154</sup> Окислением дибензантрона или 4,4'-дибензантронила хромовой кислотой получают 2,2'-диантрахинонил-1,1'-дикарбоновую кислоту, которую можно синтезировать из 2-бром-1-цианантрахинона. Из дикарбоновой кислоты получают моноамид, который подвергают гофманнскому превращению; затем происходит циклизация с отщеплением воды и образуется соединение V. <sup>155</sup>

Конденсацией 1,5-диаминоантрахинона с одним молем соединения III и бензолированием оставшейся после циклизации аминогруппы получают Индантреновый оливковый GB (не включенный в цветовую карту фирмы IG); хлорированием этого красителя получают Индантреновый оливково-зеленый GG. <sup>151</sup> Индантреновый оливково-зеленый GG обладает превосходными прочностями (к свету 7—8, к кипячению со щелочью и к хлору 4—5). При введении соответственно замещенных аминогрупп в 4-, 5- или 8-положения антрахинонового ядра образуются серые красители. <sup>156</sup> Смесь Индантренового оливково-зеленого GB и GG с дибензантроном или изодибензантроном красит в черные тона, исключительно прочные к свету, стирке и бучению. <sup>157</sup> Кубовые красители темных тонов получают конденсацией одного моля соединения III и антрахинонкарбазола с двумя аминогруппами в молекуле, с последующей циклизацией в акридин и ацилированием оставшейся аминогруппы. <sup>158</sup>

Красители типа Индантренового оливково-зеленого можно получать из 3-алкоксибензантронов вместо (иногда им даже отдают предпочтение) 3-галогидосоединений. Серый кубовый краситель (VI) <sup>159</sup> получают конденсацией 3-метоксибензантрона с β-амино-



VI

антрахиноном, циклизацией в акридин и последующим метилированием.

Применяя дибромирование бензантрона в хлорсульфоновой кислоте и моногидрате при 20—45° в течение 15 часов с иодом в качестве катализатора, получают с 97%-ным выходом 3,9-дибромсоединение (VII),<sup>1</sup> которое можно использовать для синтеза производных Индантренового оливково-зеленого (схема 6).

Индантреновому оливковому T (прочность к свету 7—8, кипячению с содой и хлору 4—5) была приписана как антримидная,<sup>1</sup> так и соответствующая карбазольная структуры.<sup>6</sup> При обработке Индантренового оливкового T хлористым алюминием и хлористым сульфуром образуется новый оливковый краситель<sup>1</sup> с высокой светопрочностью. Прочные серые кубовые красители можно получить конденсацией смеси хлорбензантронов (13,5% Cl) с α-аминоантрахиноном и циклизацией.<sup>160</sup> Синевато-серые красители получают конденсацией соединения VII с гетероциклическими производными антрона, например с пиримидантронами и пиразолантронами, в молекуле которых имеется свободная аминогруппа; в литературе описываются также незначительные видоизменения реакций, приведенных в схеме 6.<sup>161</sup> Прочные кубовые красители от серого до черного цвета готовят сплавлением спиртового раствора едкого кали с 3',4'-фталил-х-(3-бензантрониламино)-акридонами, где х может быть 6, 4 или 1.<sup>162</sup> Серые кубовые красители образуются при конденсации соединения VII с одним молем нафтостирила и одним молем аминоантрахинона; последний может быть 2,1-(N)-антрахинонбензакридоном.<sup>163</sup> Оливковые красители получают конденсацией 6-хлор-1-(3-бензантронил)-аминоантрахинона с аминоантрахинонами, которые могут иметь заместители, и обработкой образовавшегося

<sup>151</sup> Maki, Kikuchi, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 42, 316 B (1939); BASF, герм. пат. 212471; IG, герм. пат. 504016; 507344; 509422; см. также Higōnaka, Топō, японск. пат. 172744, Ciba, англ. пат. 613836; General Aniline and Film, ам. пат. 2392794.

<sup>152</sup> Microfilm FDX 14.

<sup>153</sup> Scalera and American Cyanamid, ам. пат. 2483238.

<sup>154</sup> IG, герм. пат. 499352.

<sup>155</sup> Scholl, Müller, Böttger, Ber. 68B, 45 (1935).

<sup>156</sup> IG, англ. пат. 358074; 362432.

<sup>157</sup> IG, англ. пат. 468037.

<sup>158</sup> IG, англ. пат. 467919.

<sup>159</sup> IG, англ. пат. 508029.

<sup>160</sup> Lytle and American Cyanamid, ам. пат. 2456589.

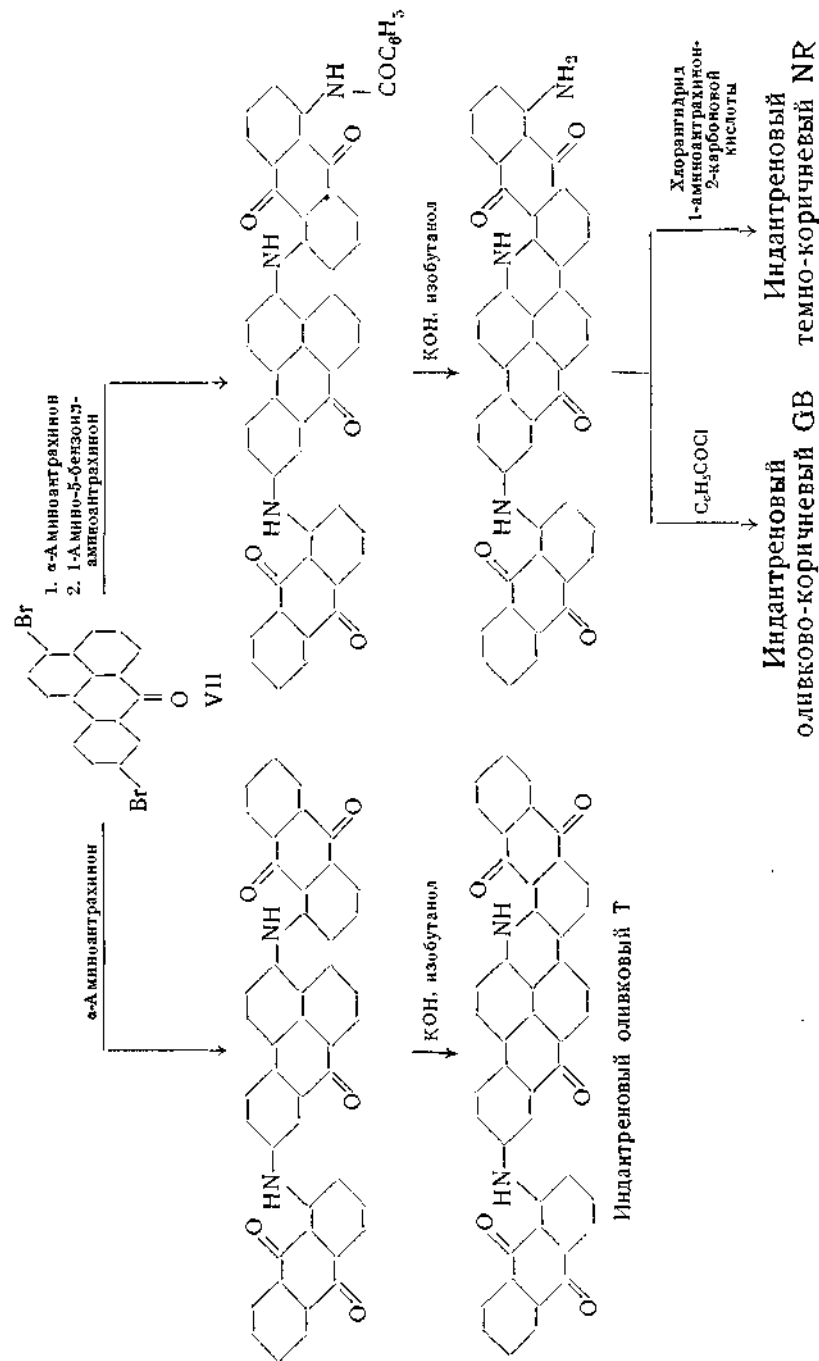
<sup>161</sup> Lysan and du Pont, ам. пат. 2203416; 2111074; 2141858; 2150093; 2251566; 2312401; 2312462; англ. пат. 535789; 538377—8.

<sup>162</sup> du Pont, ам. пат. 2081874.

<sup>163</sup> du Pont, ам. пат. 2155360.

СХЕМА 6

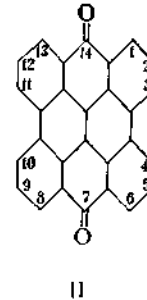
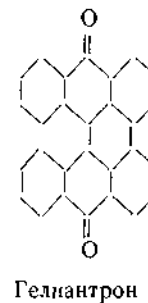
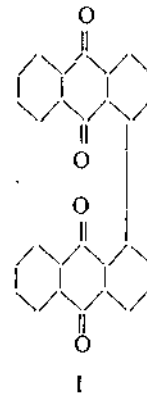
Производные Индантренового оливково-зеленого



антримида едким кали; при этом происходит циклизация с образованием карбазолового и акридинового колец.<sup>164</sup> Черные кубовые красители образуются сплавлением бензантронтиазолов и селеназолов со щелочами.<sup>165</sup>

## РАЗЛИЧНЫЕ ГОМОЦИКЛИЧЕСКИЕ ХИНОНЫ

*ms*-Бензодиантрон, или Гелиантрон (Шолль, 1910), желтый краситель, не имеющий практической ценности,<sup>166, 167</sup> получают нагреванием с медью и концентрированной серной кислотой 1,1'-диантрахинонила (I), который можно синтезировать нагреванием антрахинона с пятихлористой сурьмой в нитробензол из  $\alpha$ -аминоантрахинона через соль диазония или из  $\alpha$ -иодантрахинона. При обработке Гелиантрона хлористым алюминием образуется *ms*-нафтодидантрон (II), который также не получил промышленного применения, так как для его использования требуется специальный метод кубования при помощи щелочи, гидросульфита и цинковой пыли. Гелиантрон красит в желтые тона, а после галогенирования и конденсации с  $\alpha$ -аминоантрахиноном и его производными образуются фиолетовые и пурпурные красители.<sup>168</sup> Встречающиеся в природе светочувствительные пигменты, гиперичин и фагопирин, вероятно являются полиоксипроизводными соединения II.<sup>169</sup>



Щелочным сплавлением 3,4-диметил-*ms*-бензодиантрона (III) получают оранжевый *allo-ms*-нафтодидантрон (IV), который при

<sup>164</sup> du Pont, ам. пат. 2278977; см. также ам. пат. 2188537--8.

<sup>165</sup> du Pont, ам. пат. 2028114--6.

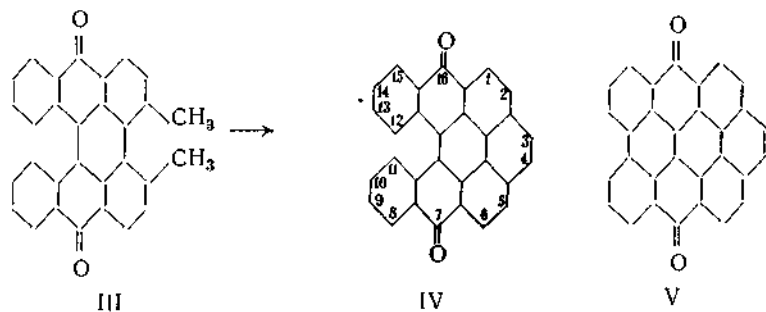
<sup>166</sup> Scholl, Mansfeld, Ber. 43, 1734 (1910).

<sup>167</sup> См. также Attree, Perkin, JCS 144 (1931); Brockmann, Mühlmann, Chem. Ber. 82, 348 (1949).

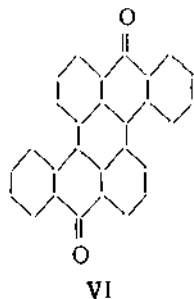
<sup>168</sup> IO, герм. пат. 456583; 457493--4; 457687; 468577; 468988; 470949; 471039; 475139; 485710; 508396; 516399.

<sup>169</sup> Brockmann и сопр., Chem. Ber. 83, 467 (1950).

спекании с хлористым алюминием образует яркий красновато-желтый антрадиантрон (V). Светопрочность этих красителей не велика.



При галоидировании и конденсации с  $\alpha$ -аминоантрахинонами образуется ряд коричневых, красных, синих, фиолетовых и черных красителей. Следует указать на наличие в молекулах этих поликарбонциклических хинонов кольцевой системы перилена и коронана. Ни один из этих красителей не применяется в промышленности, но установлено, что по чистоте оттенков галоидопроизводные соединения IV и V приближаются к основным красителям, а антрадиантронные производные обладают также и превосходными прочностями, так что проведение дальнейших синтезов красителей этого типа и изучение красящих свойств и прочности новых кубовых красителей вполне целесообразно.



При кипячении метиленаантрацена со спиртовым раствором соляной кислоты и последующем нагревании с хлористым алюминием при температуре выше 200° образуется желтое соединение, которое при дальнейшем нагревании при 320° отщепляет этилен и превращается в 5,6,11,12-добензоперилен-4,10-хинон (VI), окрашивающий хлопок в фиолетовый цвет.<sup>170</sup> Этот краситель, очевидно, идентичен продукту циклизации 9,10-дифенилантрацен-1,5-дикарбоновой кислоты<sup>171</sup> и

<sup>170</sup> IG, англ. пат. 373129.

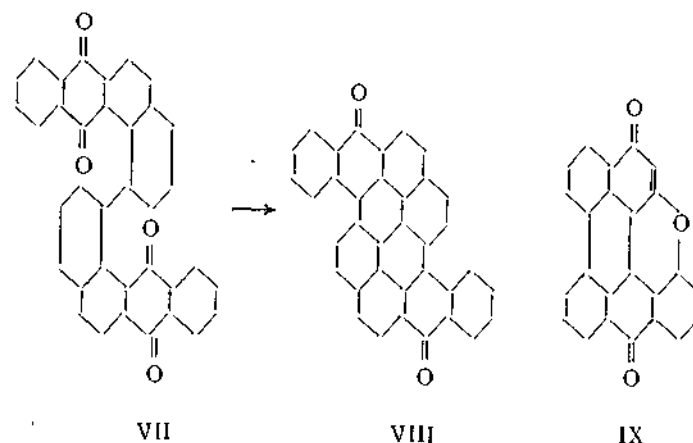
<sup>171</sup> Scholl, Meyer, Winkler, Ann. 494, 201 (1932).

красителю, синтезированному из 1,1'-дихлор-9,9'-диантраона.<sup>172</sup> Этот краситель обладает малой прочностью. Желтый промежуточный продукт из метиленаантраона, являющийся вероятно димером, образует при нагревании со щелочными конденсирующими агентами красновато-фиолетовые вещества, которые можно применять в качестве пигмента.<sup>67</sup>

Ацедиантрон, новый тип полициклического хинона, изомерного с пирантроном и обладающий свойствами кубового красителя, получают конденсацией двух молей антраона с сульфатом глиоксаля и затем циклизацией при помощи серной кислоты. Дихлорпроизводное является Индантреновым красно-коричневым RR, который получают рядом реакций, показанных на схеме 7.<sup>3</sup>

Куб этого красителя желтовато-коричневого цвета, а выкраски обладают превосходной прочностью к свету и другим воздействиям, но прочность к кипячению со щелочью мала (3—4). Конденсацией 1-хлор-9-антраонового аналога Индантренового красно-коричневого RR с двумя молями 1-амино-5-бензоиламиноантрахинона и последующей циклизацией получают Индантреновый коричневый NG, который выпускается фирмой IG лишь в небольших количествах из-за высокой его стоимости.<sup>6</sup> Улучшенные методы производства коричневых кубовых красителей из глиоксилиден-бис-антраона или его галоидопроизводных состоят в нагревании с галоидоангидридом или ангидридом органической кислоты, серной кислотой и нитробензолом.<sup>173</sup>

Конденсация фталевого ангидрида с 1,5-диоксинафталином приводит к образованию 7,15-диоксигексацен-5,16,8,13-дихинона, синего красителя для хлопка.<sup>174</sup> Дибензантрахинонил (VII) можно



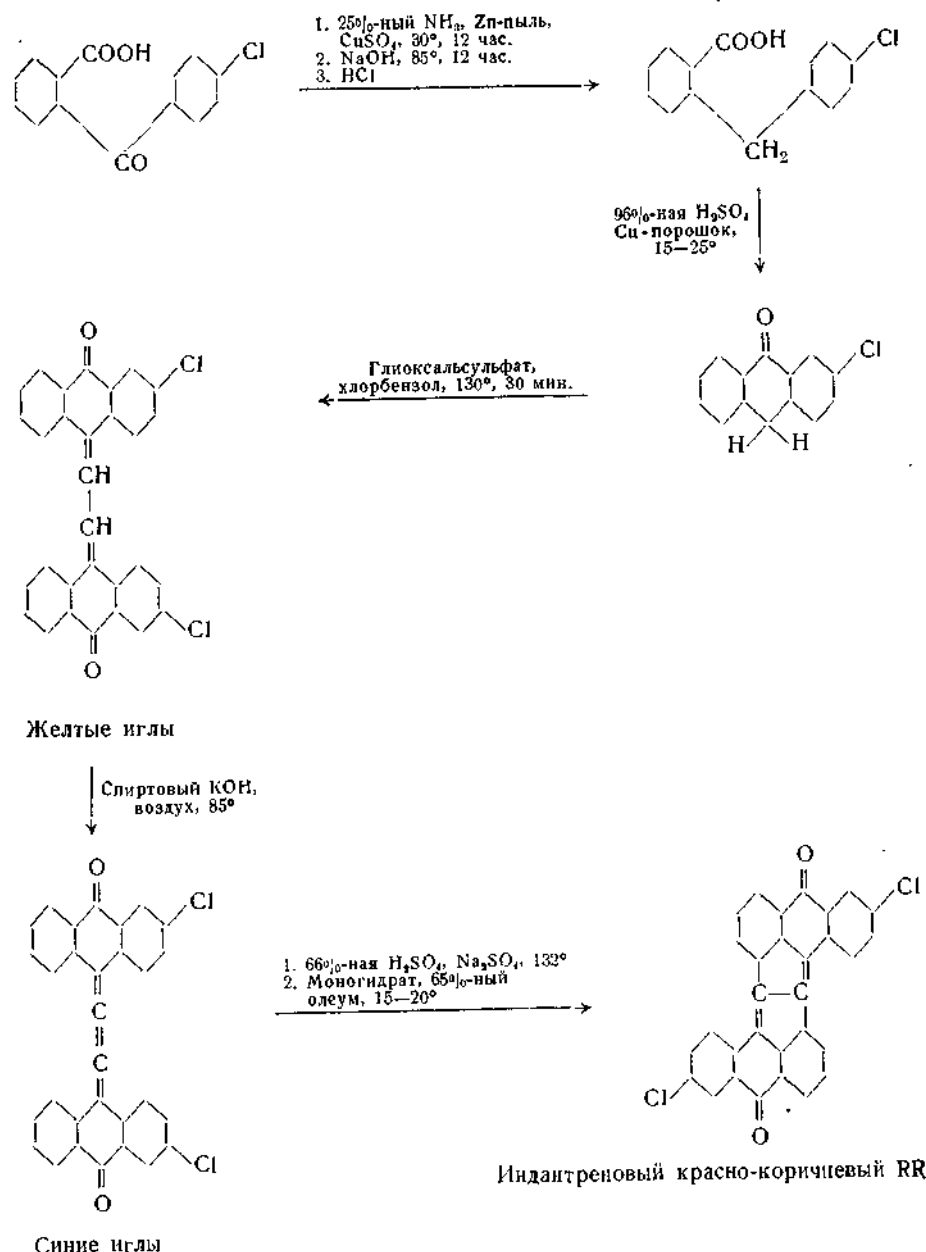
<sup>172</sup> Heilbron, Chemistry and Industry 951 (1933).

<sup>173</sup> ICI, англ. пат. 551662.

<sup>174</sup> Clar and du Pont, ам. пат. 2210396; Clar, Ber. 72, 1817 (1939).

## СХЕМА 7

## Синтез Индантренового красно-коричневого RR



циклизовать с образованием дибензоилантрацена (VIII), который окрашивает хлопок в фиолетовые тона; его галоидпроизводные имеют более синий оттенок.<sup>175</sup>

Коричневый кубовый краситель IX является перилен-3,10-хиноном, который получают циклизацией 1-β-нафтоксиантрахинона и последующим окислением продукта реакции.<sup>176</sup> Ряд кубовых красителей, строение которых большей частью не установлено, получают по реакции Фриделя-Крафца из пирена, перилена и других сложных углеводородов. Из коронена кубовые красители получают конденсацией с одним — тремя молями фталевого ангидрида в *o*-хлорбензольном растворе и последующей циклизацией под действием кислот.<sup>177</sup> Конденсация пирена не менее чем с двумя молями фталевого ангидрида или ангидрида другой *o*-дикарбоновой кислоты приводит к образованию красновато-желтых кубовых красителей.<sup>178</sup> Реакция может быть проведена в несколько стадий;<sup>179</sup> конденсация пирена с хлорангидридами кислот проводилась для получения ди- или полиароилпиренов, являющихся оранжевыми кубовыми красителями.<sup>180</sup> Желто-коричневые кубовые красители образуются при сплавлении тетрабензоилпирена с едким кали в хинолине.<sup>181</sup> При конденсации перилена или одного из галоидпроизводных по крайней мере с одним свободным пери-положением в каждом нафталиновом остатке, с ангидридом ароматической *o*-дикарбоновой кислоты в присутствии смеси галоидоводородной соли щелочного металла и алюминия получают прочные красно-коричневые кубовые красители.<sup>182</sup> При введении большого избытка ангидрида образуются фиолетовые продукты реакции.<sup>183</sup> Конденсацией флуорантена с фталевым ангидридом в условиях, в которых не менее 2,5 молей последнего вступает в реакцию, получают прочный желтый кубовый краситель.<sup>184</sup> Пирен и хризен нашли применение в производстве кубовых красителей, получаемых другим способом. Для получения оливковых, коричневых, зеленых, синих или фиолетовых кубовых красителей<sup>185</sup> галоидированные пиренхиноны конденсируют с первичными или вторичными аминами. Аналогичным способом из галоидированных *o*-хризенхинонов получают коричневые, красно-коричневые, бордо, красновато-фиолетовые и серые красители,<sup>186</sup>

175 IG, англ. пат. 386411.

176 Clar and du Pont, ам. пат. 2179920.

177 IG, англ. пат. 518332.

178 Ciba, англ. пат. 466968.

179 Ciba, англ. пат. 469638.

180 Ciba, англ. пат. 459333.

181 Scholl, Meyer, Ciba, англ. пат. Appl. 19862.

182 IG, герм. пат. Anm. J. 51273.

183 IG, герм. пат. Anm. J. 51966.

184 Ciba, англ. пат. 468648; см. также сноску 20.

185 Ciba, англ. пат. 447890.

186 IG, англ. пат. 451875; см. также сноску 21.

которые обработкой циклизирующими веществами могут быть переведены в оливковые и коричневые кубовые красители.<sup>187</sup>

### 1,9-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АНТРОНА. ФЛАВАНТРОНЫ

Бон (1901) показал, что если при получении индантрона температуру плавления β-аминоантрахинона с едким кали повысить до 300—350°, то цвет реакционной смеси приобретает более зеленый оттенок и наряду с синим индантроном можно выделить желтый краситель. Найден технически осуществимый процесс получения желтого красителя, хотя и с выходом меньше 30%, заключающийся в нагревании амина с пятихлористой сурьмой в нитробензольном растворе;<sup>188</sup> этот краситель выпускался в продажу под названием Флавантрон (позднее Индантронный желтый G; CI 1118), одновременно с Индантронным синим. Так же как и индантрон, флавантрон химически правильнее называть флавантроном. Вероятно, реакция протекает в две стадии: окисление β-аминоантрахинона в диаминодиантрахинонил (I) и дегидрирование соединения I в флавантрон (схема 8).<sup>189</sup> Но в первой стадии самоконденсации β-аминоантрахинона возможно также образование бис-кетимина (III). Исходя из 2-метилантрахинона и проводя реакцию через указанные стадии, Шоллю удалось доказать строение флавантрона синтезом, в котором образование производного 1,1'-диантрахинонила несомненно предшествует циклизации вещества в краситель. В процессе этой работы Шолль нашел, что щелочное плавление соединения II приводит к образованию нового оранжевого красителя — пирантрона. Строение флавантрона было затем установлено получением его по Ульману.<sup>190</sup> Процесс, применяемый в настоящее время фирмой IG, является видоизменением этого метода. По методу Ульмана 1-хлор-2-аминоантрахинон превращается в основание Шиффа (IV), которое при нагревании с медью образует диантрахинонил (V); затем под действием серной кислоты, за счет гидролиза и циклизации он переходит в флавантрон. Этим способом могут быть получены производные флавантрона (например диметоксисоединение, являющееся красным красителем).<sup>191</sup> По способу IG<sup>192</sup> 1-хлор-2-аминоантрахинон (210 кг) нагревают с фталевым ангидридом (132 кг) и возогненным хлорным железом (4,4 кг)

<sup>187</sup> IG, герм. пат. Ант. J. 50915.

<sup>188</sup> BASF, герм. пат. 138119. Действуя четыреххлористым титаном при 100—175°, получают флавантрон с превосходным выходом; American Cyanamid, ам. пат. 2468599.

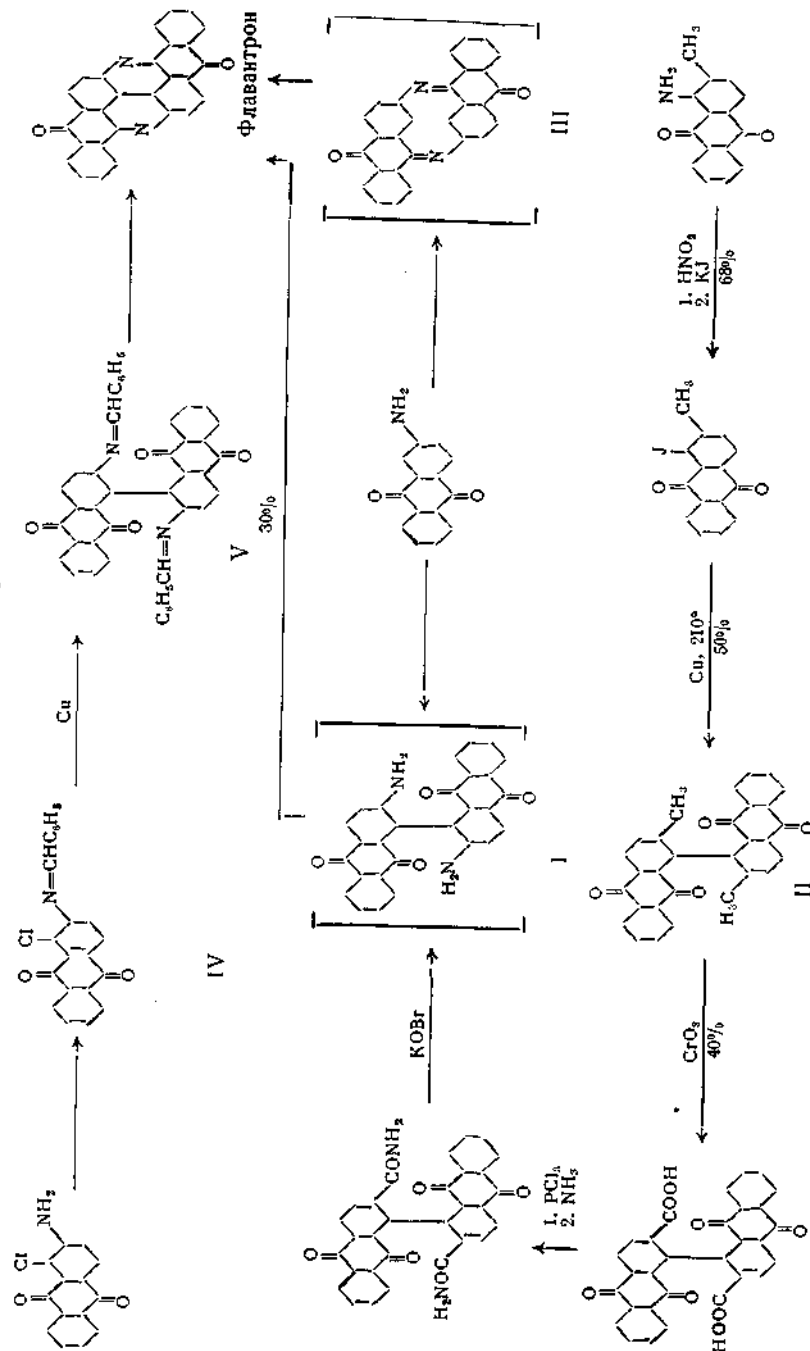
<sup>189</sup> Scholl, Ber. 40, 1691 (1907); 41, 2304 (1908); 43, 1740 (1910); Schwenk, Chem. Ztg. 52, 45, 62 (1928); см. также гл. XXXI.

<sup>190</sup> Ullmann, герм. пат. 248999.

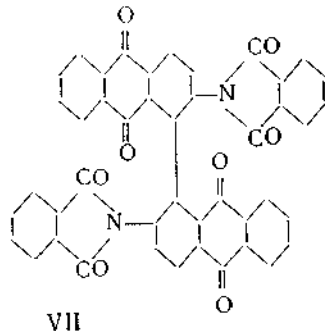
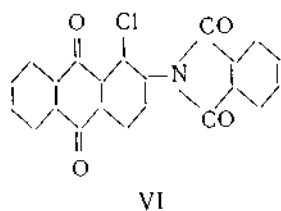
<sup>191</sup> IG, герм. пат. 456584.

<sup>192</sup> Wawiasky и сопр., IG, герм. пат. 558474; 560237.

СХЕМА 8  
Синтез флавантрона



в трихлорбензоле (170 кг) при 215—230°. Воду и растворитель отгоняют, продувая азотом, и после того, как будет собрано около 100 кг дистиллата, остаток нагревают при 230° в течение 5 часов. Образовавшийся фталимид (VI) не выделяют и превращают непосредственно в диантрахионил (VII).

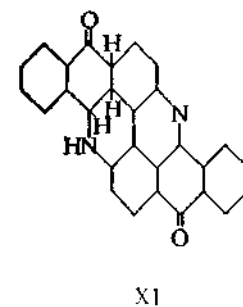
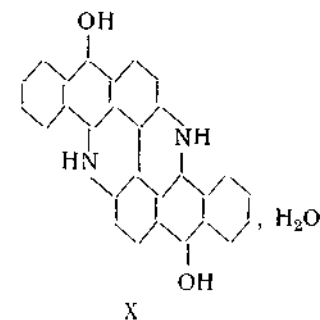
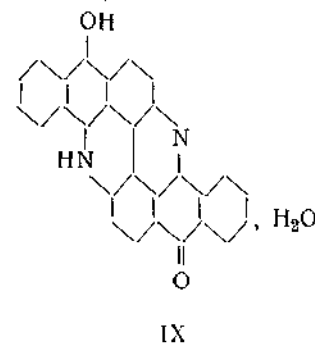
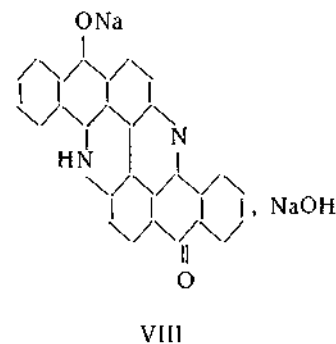


После полного удаления воды повторным приливанием трихлорбензола и его отгонкой добавляют медный порошок (80 кг) и смесь кипятят в течение нескольких часов. По охлаждении до 130° путем добавления свежего трихлорбензола продукт реакции отфильтровывают на фильтрпрессе и промывают горячим трихлорбензолом. Медь, содержащуюся в продукте реакции (VII), удаляют нагреванием при 90° в течение 3 часов с водой (1000 кг), 30%-ной соляной кислотой (420 кг) и хлоратом натрия (33 кг). Остаток отфильтровывают на фильтрпрессе, промывают, гидролизуют до образования соединения I и циклизуют в флавантрон кипячением с водой (3500 кг) и 35%-ным раствором едкого натра (620 кг) в течение 6 часов.

Обычный щелочной гидросульфитный куб флавантрона синего цвета. Это глубокое изменение цвета от желтого к синему используется в кубовом крашении и в других процессах, в которых происходит щелочное восстановление для определения избытка восстановителя; применяемая для этой цели индикаторная бумага представляет собой фильтрованную бумагу, окрашенную флавантроном в желтый цвет. При более энергичном восстановлении флавантрона получается коричневый куб, который очень легко снова окисляется. Имеются разные точки зрения на строение синего и коричневого продуктов восстановления. Шолль<sup>193</sup> показал, что восстановление можно провести в несколько стадий с последовательным получением щелочных солей дигидро-, тетрагидро- и гексагидропроизводных. Так как дигидросоединение образует динатриевую соль, но только моно-

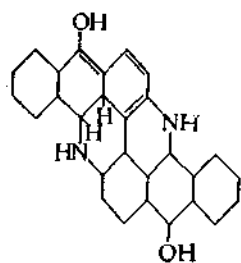
<sup>193</sup> Scholl, Ber. 40, 933 (1907); 41, 2334 (1908); Scholl, Neovins, ibid. 2534; Scholl, Edlbacher, ibid. 44, 1727 (1911).

бензойное производное, то для синего куба Шолль предложил структуру VIII.

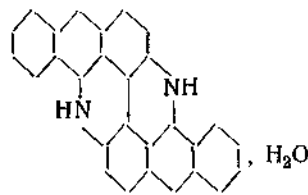


Склонность флавантрона и его производных к образованию стабильных гидратов подтверждает предположение о присоединении одного моля гидрата окиси натрия. Лейкоокислота моногидрата (IX) выделяется при добавлении уксусной кислоты в виде синевато-зеленых хлопьев; моль воды теряется только при нагревании до 150—170°. Переход желтого цвета в зеленый под действием сильного солнечного света на хлопок, окрашенный флавантроном, вероятно, вызывается образованием лейкоокислота IX. Ввиду основности невосстановленного пиридинового кольца в соединении IX возможно образование хлоргидрата. Восстановление флавантрона цинковой пылью и едким натром при 70—80° в атмосфере водорода приводит к образованию темного зеленовато-синего α-тетрагидрофлавантрона (X), наряду с небольшим количеством α-гексагидропроизводного. Под действием фосфора и иодистоводородной кислоты при 140—190° флавантрон превращается в β-тетрагидрофлавантрон (XI) — зеленое вещество, переходящее при обработке щелочами в енольную модификацию красного цвета. β-Гексагидрофлавантрон (XII) образуется в виде нестойкого желтого раствора при действии цинковой пыли и едкого натра на соединение XI. При длительном действии красного

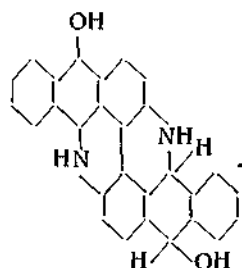
фосфора и иодистоводородной кислоты на флавантрон при 210° образуется флавантрингидрат (XII), который снова переходит в флавантрон при окислении в концентрированной серной кислоте. Восстановление флавантрона цинковой пылью и раствором едкого натра, проводимое до тех пор, пока синий цвет куба не перейдет в зеленый, коричневый и, наконец, в красный с коричневым осадком, приводит после подкисления уксусной кислотой к образованию моногидрата  $\alpha$ -гексагидрофлавантрона (XIV) в виде черного-синего порошка. При 300° в углекислоте из гидрата образуется безводное соединение XIV и затем флавантринол (XV). При окислении всех этих соединений снова образуется флавантрон.



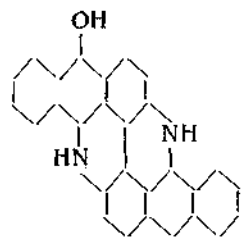
XII



XIII



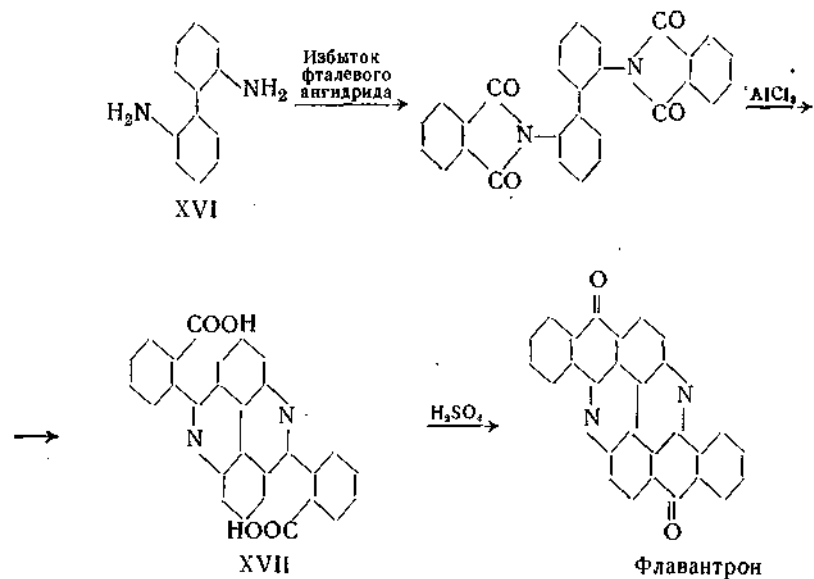
XIV



XV

Флавантрон (Индантреновый, Каледоновый, Парадоновый, Карбантреновый, Понсолевый желтый G), красящий в оранжево-желтые цвета из синего куба, остается ценным красителем (отчасти благодаря тому, что он не ослабляет прочности волокна при инсоляции и имеет хорошую прочность к свету), несмотря на то, что прочность его к кипячению со щелочью низка (2) в результате восстановления красителя целлюлозой и кипящей щелочью; поэтому этот краситель не рекомендуется для изделий, подвергающихся отбеливанию после крашения. Окисление лейкосоединения в исходный краситель происходит довольно медленно; поэтому рекомендуется, особенно для машинного крашения, применять обработку слабым раствором бихромата и серной кислоты или перборатом; с введением атомов галоида в положение 3,3' улучшается прочность, но появляются более красные и менее приятные оттенки. Дибромсоединение ранее выпускалось в продажу под названием Индантреновый желтый R (ST 1242). Ализантреновый оранжевый (British Alizarin Co; CI 1119), больше не поступающий в продажу, является дибромфлавантроном, который получался действием пятихлористой сурьмы на 2-амино-3-бромантрахинон в нитробензоле.

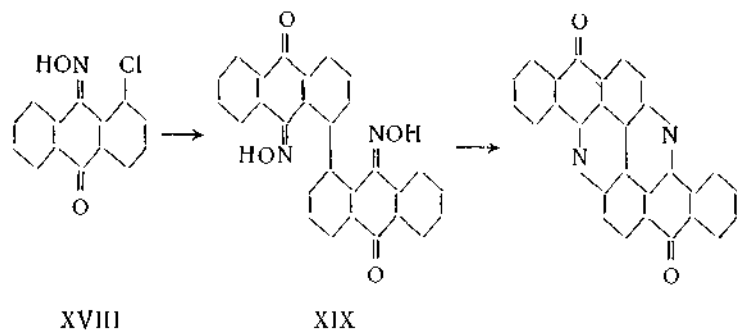
Интересен синтез флавантрона из 2,2'-диаминодифенила (XVI), протекающий через промежуточное образование 4,9-диазапиренового производного (XVII) <sup>194</sup>



<sup>194</sup> IG, англ. пат. 431790.



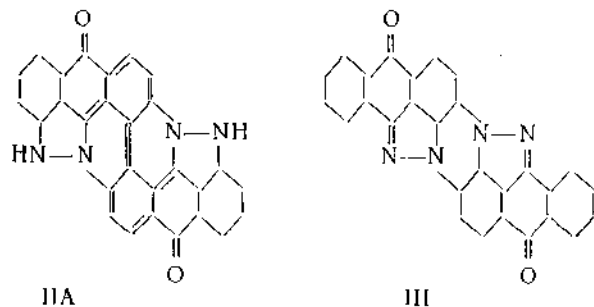
Другой синтез флавантрона осуществляется действием меди на 1-хлорантрахинон-9-оксим (XVIII) с последующей циклизацией диантрахинонила (XIX).<sup>195</sup>



### ПИРАЗОЛАНТРОНЫ

1-Антрахинонилгидразин легко циклизуется в пиразолантрон (I),<sup>196</sup> а при щелочном плавлении две молекулы 1-антрахинонилгидразина соединяются с образованием красителя Пиразолантронового желтого (см. схему 9) (CI 1122), который теперь больше не применяется;<sup>197</sup> этот краситель непрочен к щелочам, потому что в его молекуле имеются два кислых атома водорода.

Для Пиразолантронового желтого и его производных одно время предлагались иные структуры (а именно II и III), но теперь уже



установлено, что при димеризации пиразолантрона в положении 2,2' между остатками антрона просто образуется диарильная связь. Это подтверждено синтезом Пиразолантронового желтого действием

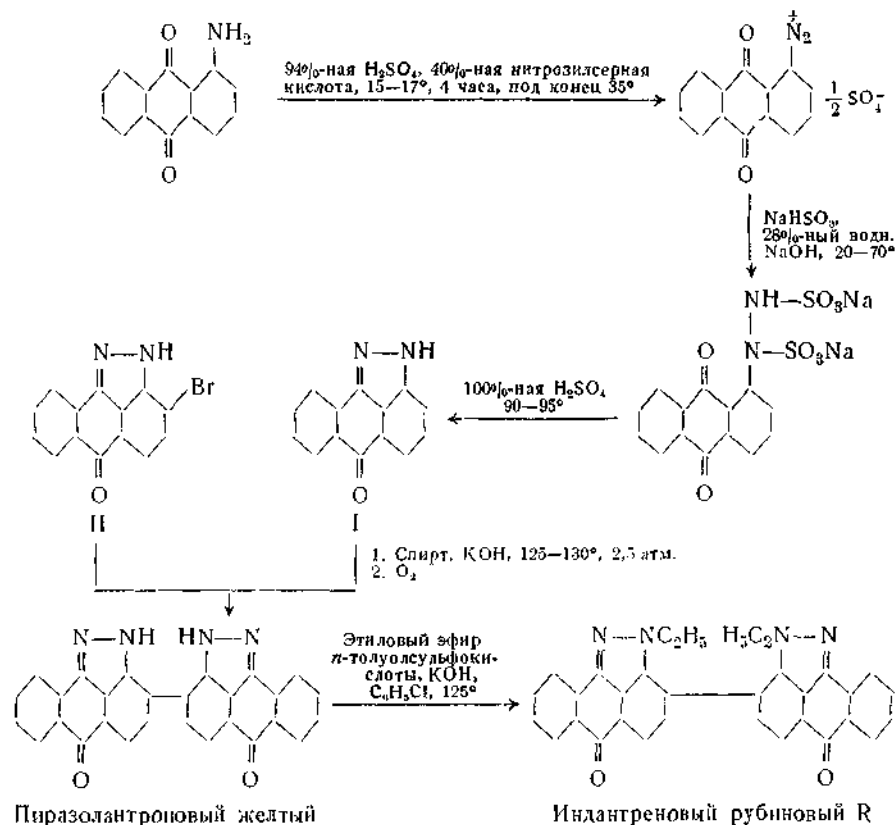
<sup>195</sup> IG, герм. пат. Ann. J. 44188; 44996.

<sup>196</sup> Schmidt, Bayer, герм. пат. 163447; 171293.

<sup>197</sup> GrE, герм. пат. 255641; IG, герм. пат. 457182; Mayer, Heil. Ber. 55, 2155 (1922).

### СХЕМА 9

#### Синтез Индантренового рубинового R



меди на N-ацилпроизводное 3-бром-1,9-пиразолантрона (II), который получают диазотированием 2-бром-1-аминоантрахинона, восстановлением в гидразин с сохранением атома галоида в ядре и циклизацией в пиразол.<sup>198</sup>

Замещением кислых атомов водорода этильными группами в молекуле Пиразолантрона желтого получают более ценные красители, Грелановый красный 2B (GrE 1924), Индантреновый рубиновый R (см. схему 9) и Грелановый алый G; последний, вероятно, является моноэтильным соединением.<sup>199</sup> Для Индантренового рубинового R предложено также строение N,N'-диэтилпроизводного (IIA).<sup>6</sup>

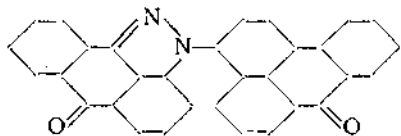
<sup>198</sup> Lüttringhaus и сотр., ам. пат. 1817995.

<sup>199</sup> GrE, герм. пат. 359139; IG, англ. пат. 458538.

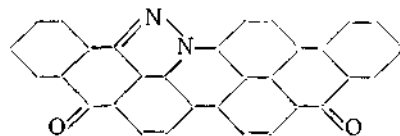
При замещении одной или обеих алкильных групп в молекуле бис-*N*-алкилпиразолантрононилов на алкоксиалкильную, например на  $\beta$ -метоксиэтильную группу, получают более высококачественные красные кубовые красители; улучшается растворимость лейко-соединений и прочность к мыловке, в то время как оттенок может быть более желтым.<sup>200</sup> При введении в молекулу 1-гидразинантрахинона метоксильной группы в положение 4 или 8, альдегидной группы в положение 6 или 7 или атома хлора в положение 6 образуются ярко-красные и синеваго-красные красители.<sup>201</sup>

Самоконденсация соединения II при помощи меди и ацетата калия приводит к образованию сложного полициклического красителя III, который красит из синего куба в прочные красные тона.<sup>202</sup>

Конденсацией соединения I с 3-бромбензантроном в присутствии углекислого калия при 190—195° получают бензантропилпиразолантрон (IV), который при нагревании со спиртовым едким кали при 90—95° в течение нескольких часов циклизуется с образованием Индантренового флотского синего R (Вильке, 1931).

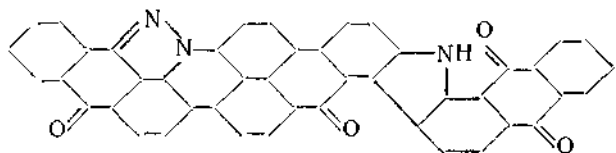


IV



Индантреновый флотский синий R

Введение антрахинониламиногруппы в молекулу Индантренового флотского синего R приводит к образованию серого красителя, Индантренового серого M, обладающего превосходной прочностью ко всем воздействиям. Этот краситель получают конденсацией 3,9-дибромбензантрона с одним молекул пиразолантрона, как для образования Индантренового флотского синего R, и затем с одним молекул  $\alpha$ -аминоантрахинона в присутствии хлористой меди; конечной стадией синтеза является циклизация при помощи спиртового едкого кали с образованием пиразолакридинкарбазола.



Индантреновый серый M

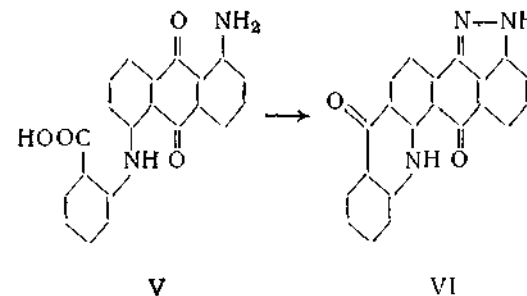
<sup>200</sup> Ciba, англ. пат. 469491; IG, англ. пат. Appl. 14638/36; по данным Фокса [Fox, J. Soc. Dyers Colourists 65, 520 (1949)] Цибанон красный 2B, включенный в современную цветовую карту цибанонов, является красителем этого типа.

<sup>201</sup> du Pont, ам. пат. 2155364; 2155369; 2162201; 2162205—6.

<sup>202</sup> IG, англ. пат. 285555.

Индантреновый серый MG — более чистую марку Индантренового серого M — получают из очищенного дибромбензантрона.<sup>6</sup> Индантреновый флотский синий R и серый M обладают прочностью к свету 6—8, хлору 4—5 и кипячению с содой 3—4.

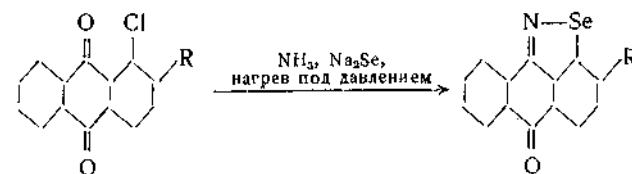
Пиразолантроновая и акридоновая циклизации с образованием соединения VI происходят одновременно при диазотировании 1-амино-5-анилиноантрахинон-2'-карбоновой кислоты (V) в серной кислоте, восстановлении выделенного сульфата диазония сульфитом натрия и нагревании гидразина с 96%-ной серной кислотой.<sup>203</sup>



V

VI

Описано образование красителей из селеназолантрона (VII).<sup>204</sup>



VII

(R—CHO, COOH и т. д.)

## ПИРИМИДАНТРОНЫ

Несмотря на то, что 1,9-пиримидантроны, например 6-аминопроизводное соединения I, уже давно известны<sup>205</sup> и что так же давно известна способность бензоилпроизводных соединения I и его 8-изомера красить из куба, кубовые красители этого типа включены в торговый ассортимент значительно позже (1934 г.); представителями этого типа красителей являются Индантреновый желтый 4GK и 7GK.<sup>1,206</sup> Патенты на эти красители появились в 1932—1934 гг.<sup>207</sup> Эти красители представляют интерес по двум причинам. Пирими-

<sup>203</sup> Stilmar and du Pont, ам. пат. 2270354.

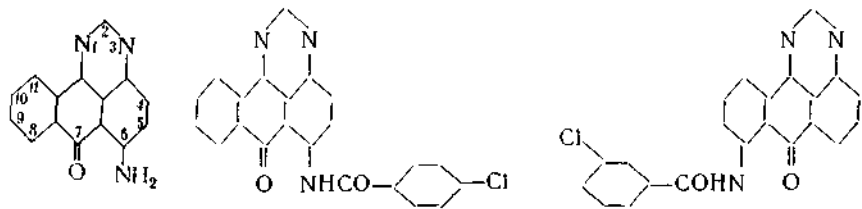
<sup>204</sup> Lulek and du Pont, ам. пат. 2049212.

<sup>205</sup> Bayer, герм. пат. 220314.

<sup>206</sup> Sunthakar, Proc. Indian Acad. Sci. 32A, 240 (1950).

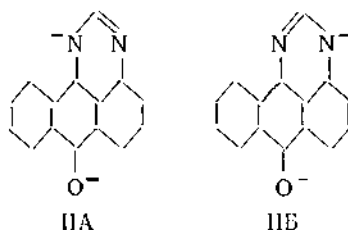
<sup>207</sup> Kunz, Köberle and IG, герм. пат. 573556; 633207; англ. пат. 385295.

диновая кольцевая система оказывает специфическое действие: она сообщает красителям ценные свойства, а именно предотвращает ослабление прочности окрашенной целлюлозы под действием света или окисляющих веществ, что является серьезным дефектом многих желтых и оранжевых красителей антрахинонового ряда.<sup>208</sup>



I Индантреновый желтый 7OK II Индантреновый желтый 4OK

Из всех кубовых красителей только у пиримидантронов имеется одна карбонильная группа в молекуле. Как было отмечено раньше,<sup>209</sup> производные антрона, как-то: бензантрон или amino- или бензоиламинобензантрон, не способны красить из куба, пока молекула не будет удвоена соответствующими методами конденсации с тем, чтобы в молекуле образовавшегося соединения имелись две карбонильные группы, связанные цепью конъюгированных двойных связей, и образовалась хинондная система. Способность пиримидантрона образовывать куб связана с увеличением кислотности дигидропиримидантрона за счет резонанса структур IIА и IIБ.<sup>208</sup>



IIА

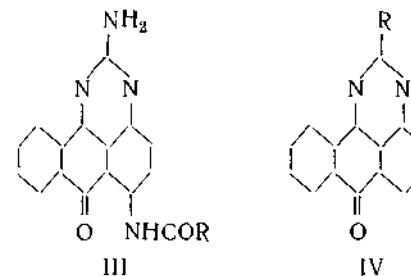
IIБ

Поэтому пиримидантрон образует при восстановлении растворимое в щелочи лейкопроизводное, а когда в молекуле имеется бензоиламиногруппа, то сродство лейкосоединения к целлюлозе настолько возрастает, что оно может быть использовано для крашения.

6-Аминопиримидантрон (I) получают с 80%-ным выходом нагреванием 1,4-диаминоантрахинона (0,5 ч.), 30%-ного аммиака (1 ч.), 30%-ного формальдегида (1 ч.) и натриевой соли *m*-нитробензолсульфокислоты (0,375 ч.) в автоклаве при 88—92° в течение 15 часов. При нагревании 1,5-диаминоантрахинон-2-сульфокислоты

(1,1 ч.) с формамидом (5 ч.) и нитробензолом (0,2 ч.) в течение 13 часов при 140—145° и последующем отщеплении сульфогруппы при помощи горячего щелочного раствора гидросульфита<sup>1</sup> получается 8-аминосоединение с почти количественным выходом. Ввиду того, что пиримидиновые ядра обладают замечательным свойством устранять склонность желтых и оранжевых антрахиноновых кубовых красителей ускорять разрушающее действие света на целлюлозу, фирма IG разработала различные пути синтеза пиримидантронов (схема 10).<sup>7, 210</sup>

При нагревании 1-амино-4- или -5-ароиламиноантрахинонов с цианамидом и соляной кислотой образуются 2-амино-6- или -8-ароиламинопиримидантроны (например соединение III), которое можно ацилировать для получения желтого и оранжевого красителей.<sup>211</sup> 2-Замещенные производные пиримидина (IV)<sup>212</sup> можно получать конденсацией  $\alpha$ -аминоантрахинонов с нитрилами в присутствии хлористого алюминия.



III

IV

Антримиды и соответствующие карбазолы могут быть получены конденсацией аминопиримидантронов с  $\alpha$ -хлорантрахинонами или 6- и 8-бромпиримидантронов с  $\alpha$ -аминоантрахинонами с применением обычных методов циклизации. В первом случае предпочитают исходить из 8-аминопиримидантрона, так как 6-изомер (I) с трудом реагирует с галогидоантрахинонами. Этим способом может быть получен ряд красителей фиолетового, синего, серого и черного цветов, отличающихся высокой красящей способностью, превосходной прочностью к свету и мокрым обработкам и пригодных для печати. Если конденсации подвергать не  $\alpha$ -аминоантрахинон, а 8-аминопиримидантрон, то образуются аналогичные кубовые красители (например, Индантреновый прямой черный ВВ и Индантреновый оливково-

<sup>210</sup> IG, герм. пат. 566474; Kunz, Köberle and IG, герм. пат. 595097; 595903; 633564.

<sup>211</sup> IG, герм. пат. Appl. J. 46782.

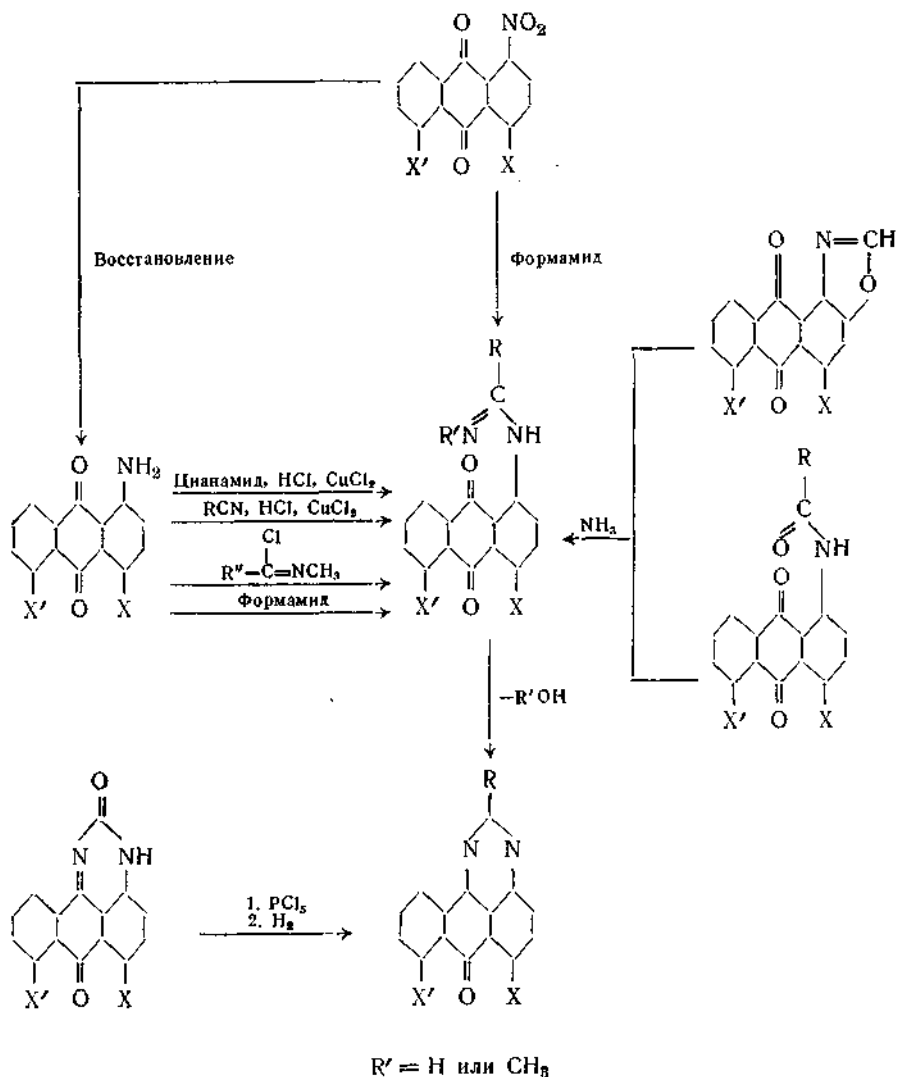
<sup>212</sup> IG, англ. пат. 415069.

<sup>208</sup> См. гл. XL.

<sup>209</sup> См. гл. XXX.

## СХЕМА 10

## Синтезы пиримидантронов

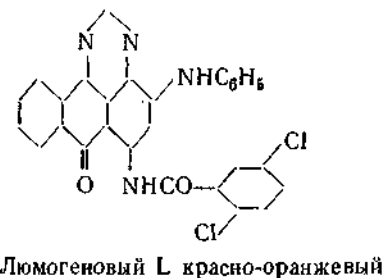
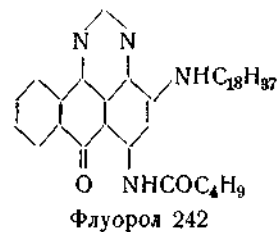


(R — H, алкильная, арильная, аралкильная группы, Cl, NH<sub>2</sub>,

R' — арильная группа  
X, X' — H, NH<sub>2</sub>, NHCOCH<sub>3</sub>)

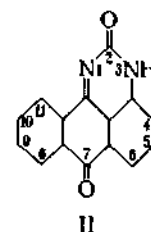
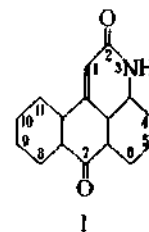
зеленый В), но со значительно увеличенной красящей способностью и прочностью;<sup>7</sup> при применении более простых алифатических или ароматических соединений образуются красители для ацетатного шелка или промежуточные продукты для кислотных красителей для шерсти.<sup>213, 214</sup>

Некоторые производные пиримидантрона (например, Флуорол 242) обладают сильной флуоресценцией и могут применяться для подкраски нефтепродуктов и других аналогичных целей. Люмогеновый L красно-оранжевый, являющийся производным пиримидантрона, употребляется как люминесцентный краситель.<sup>1</sup>



## АНТРАПИРИДОНЫ И АНТРАПИРИМИДОНЫ

Антрапиридоны (I) и антрапиримидоны (II), являющиеся 10-антронпроизводными с пиримидоновым или пиридоновым кольцом, присоединенным в положении 1,9, не обладают свойствами кубовых красителей, если в их молекуле нет антрахинонкарбоксамидной или антримидной группировок; антрапиридоновая и антрапиримидоновая системы более пригодны для получения кислотных красителей.<sup>214</sup>

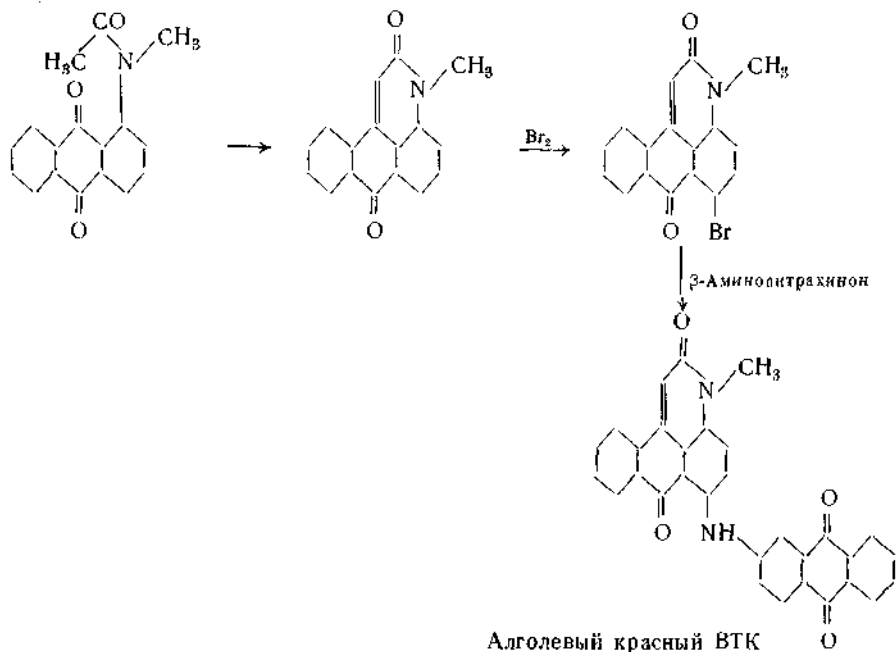


В качестве примера торговых марок кубовых красителей можно назвать Алголевый красный ВТК (Алголевый красный В; ST 1261, CI 1155), окрашивающий волокно в приятные розовые тона, но

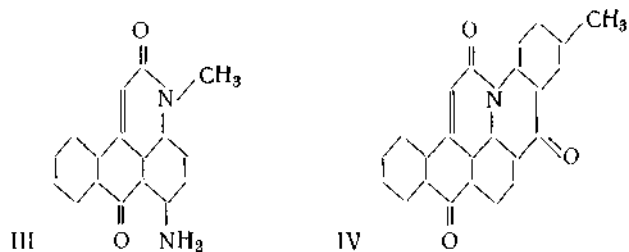
<sup>213</sup> IG, англ. пат. 407363.

<sup>214</sup> См. гл. XXIX; см. также IG, герм. пат. 621455; 633308; 655650; 658114; 659234.

вышедший сейчас из употребления; он получается по следующей схеме:



При конденсации 6-амино-3-метилантрапиридона (III) с 6- и 7-бром-2-*n*-хлорфенилантрахиноном образуются прочные синевато-красные красители.<sup>215</sup> Продукты конденсации соединения III или аминокантрапиримидонов с хлорангидридом антрахинон-2-карбоновой кислоты являются красителями от желтовато- до синевато-красного цвета.<sup>216</sup> Антрапиридон-акридон (IV) является фиолетовым красителем.<sup>217</sup>



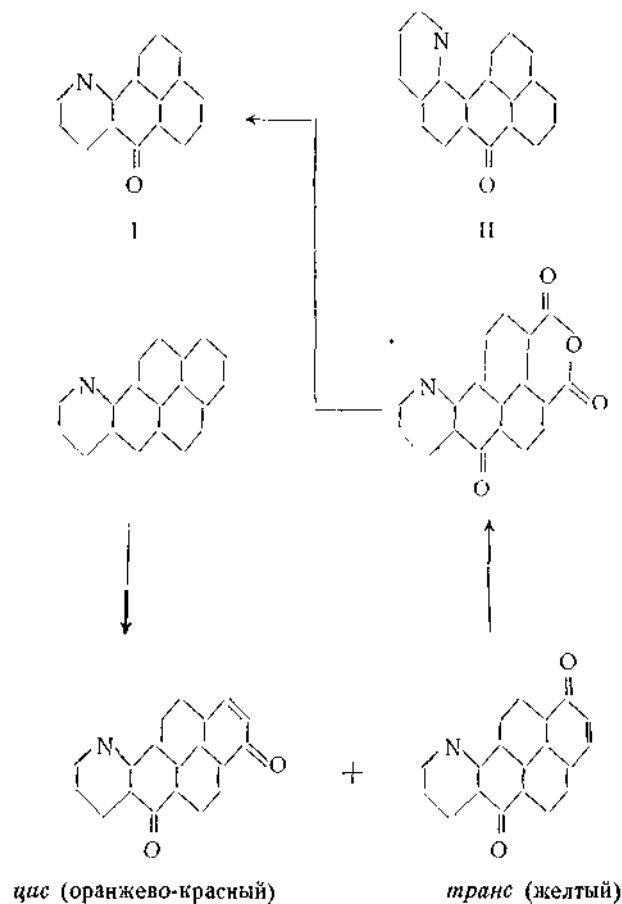
<sup>215</sup> Wuertz, Rintelman and du Pont, ам. пат. 2204741—2.

<sup>216</sup> IG, англ. пат. 354943.

<sup>217</sup> Лукин и Аровиц, ЖОХ 19, 358 (1949).

### РАЗЛИЧНЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

В процессе исследований в области желтых кубовых красителей с пиридиновыми и пиримидиновыми кольцами в молекуле фирма IG провела систематическое изучение влияния, оказываемого пиридиновыми ядрами в молекуле кубовых красителей на их цвет и красящие свойства.<sup>7, 218</sup> Описаны способы получения большого числа производных азабензантрона (например, соединения I), соответствующих известным бензантронным красителям.<sup>219</sup> Получены кубовые красители фиолетового, синего, оливково-зеленого и серого



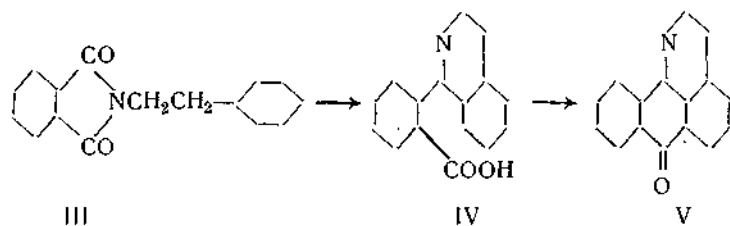
<sup>218</sup> См. также IG, англ. пат. 406008; 407194; герм. пат. Апм. J. 51855.

<sup>219</sup> IG, франц. пат. 753828.

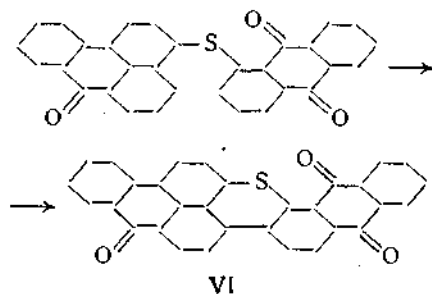
цветов.<sup>220</sup> Пиридинобензантроны типа II могут быть получены из аминобензантронов синтезом Краупа; при сплавлении соединения II с едким кали образуется синий кубовый краситель. В дипиридин-антантрон (желтый) и мезоантрадиантрон (синевато-красный) пиридиновое ядро не оказывает большого влияния на оттенок.<sup>221</sup>

1',2'-Бенз- и 1'(N)2'-пиридинопирен подобно самому пирену образуют при окислении смесь *цис*- и *транс*-хинонов и далее расщепляются с образованием соответственно ангидридов бензантрон- и 11-азабензантрон-3,4-дикарбоновой кислоты. Последний был превращен в оранжевый имидазольный краситель, а также подвергнут декарбоксилированию до 11-азабензантрона (I).<sup>6</sup>

Новый метод,<sup>194</sup> по которому синтезирован флавантрон из 2,2'-диаминодифенила, применен к  $\beta$ -фенилэтилфталимиду (III), который превращается в 1-азабензантрон (V) через промежуточную стадию образования 1-о-карбоксо-фенилизохинолина (IV).



Серусодержащий аналог Индантренового оливково-зеленого В — соединение VI — легко образуется при нагревании 3-бензантронил-1-антрахинонилсульфида с метанольным раствором едкого кали при температуре около 130°. Он красит в исключительно



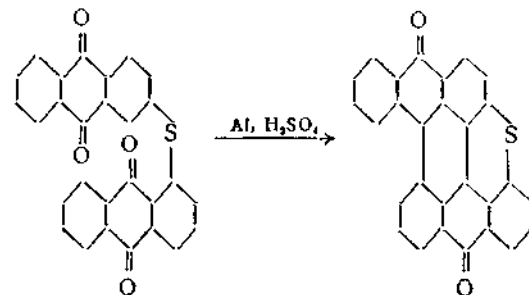
прочные сине-зеленые оттенки.<sup>222</sup> Интересным серусодержащим аналогом нафтодиантрона является очень прочный зеленый краситель, Кубовый оливково-зеленый P409, синтезированный в лаборатории

<sup>220</sup> IG, англ. пат. 444812; 450244.

<sup>221</sup> IG, англ. пат. 349059; 427485; герм. пат. Ант. J. 43215; Ант. J. 50105.

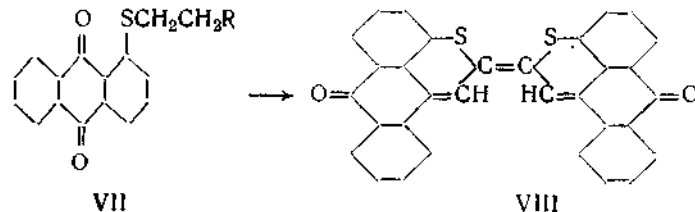
<sup>222</sup> Satega and American Cyanamid, ам. пат. 2441512.

фирмы IG; высокая стоимость этого красителя препятствует включению его в торговый ассортимент красителей.<sup>1</sup>



Кубовый оливково-зеленый P409

Этот краситель может быть очищен фракционным осаждением из серной кислоты,<sup>223</sup> а галогенированием достигается увеличение яркости оттенка и улучшение прочности.<sup>224</sup> Описано также нитрование и восстановление этого красителя. Полученные амины можно подвергнуть ацилированию, конденсации с галондпроизводными или превратить в пиридиновые соединения и получить таким образом кубовые красители от зеленого до серого цвета.<sup>225</sup> Новый тип антрахинонового кубового красителя получен нагреванием  $\alpha$ -антрахинонилтиозфиров типа VII. Продукты этой реакции (VIII) красят в сине-зеленые тона.<sup>226</sup>



(R — кислотная группа, например  $COOH$ )

Соединением двух молекул дибензпиренхинона с тиофеновым или фурановым кольцом получают золотисто-оранжевые красители.<sup>227</sup>

<sup>223</sup> IG, англ. пат. 469969.

<sup>224</sup> IG, англ. пат. 457055.

<sup>225</sup> IG, герм. пат. Ант. J. 55165.

<sup>226</sup> IG, герм. пат. Ант. J. 48615.

<sup>227</sup> IG, герм. пат. 741735.

## Глава XXXIII

## ИНДИГОИДНЫЕ И ТИОИНДИГОИДНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Индиго было известно в Индии много столетий тому назад; о красящей способности индигоидных растений упоминается в санскритской литературе глубокой древности. Этот краситель был завезен в Европу из Индии в начале XIV в. и применялся до начала XX в., когда синтетическое индиго стало успешно конкурировать с природным продуктом, который служил одним из основных предметов экспорта Индии.

Индиго было известно древним римлянам и египтянам, а в Европе одно время широко культивировалось растение вайда (*Isatis tinctoria*), из которого также получается индиго.<sup>1</sup> Последнее может быть выделено из нескольких растений, но для промышленного его получения используются растения рода *Indigofera*, произрастающие в Индии, Китае и других тропических и субтропических странах. Красящее вещество содержится в индигоносном растении не в свободном виде, а в виде индикана — глюкозида индоксила. Когда растение экстрагируют водой и экстракт подвергают брожению, глюкозид гидролизуется, а индоксил окисляется воздухом в индиго. В природном продукте наряду с индигоином, который является основной красящей составной частью, содержатся различные количества индирубина (изомер индигоина, образующийся из индоксила в результате побочной реакции), индиго коричневого (аморфное вещество неустойчивого строения, вероятно также получающееся из индоксила), клейковины, флавонола камферола (индиго «желтого») и минеральных веществ. Поэтому красящие свойства природного и синтетического индиго не идентичны. Природное индиго имеет некоторые преимущества перед химически индивидуальным препаратом (индигоином); поэтому время от времени делались попытки продлить использование индигоносных растений путем применения лучших методов культивации и селекции растений с более высоким содержанием индигоина, улучшения процесса выделения красителя, стандартизации продукта с гарантированным содержанием индигоина и утилизации остатков растений в качестве азотистого удобрения.

Индиго и индигоидные красители являются кубовыми красителями и могут применяться для крашения целлюлозных и белковых волокон, но имеют большее значение для крашения последних. Само индиго значительно более прочно на шерсти, чем на хлопке. Синтетическое индиго появилось на рынке в 1897 г. и, несмотря на открытие более стойких антрахиноновых кубовых красителей, выдержало их конкуренцию.

О значении, которое придается успешному производству синтетического индиго, можно судить по тому факту, что, как известно, одна только фирма BASF затратила 10 млн. фунтов стерлингов на экспериментальные работы по разработке промышленно осуществленных процессов получения индиго. Ежегодное довоенное потребление индиго оценивалось в 4,5 млн. кг, и только четыре—пять других красителей выпускались в таком количестве. Изучение строения и синтезов индиго открыло совершенно новую область в химии, в результате чего осуществлен синтез и разработаны промышленные методы получения многочисленных аналогов индигоидных и тиоиндигоидных красителей. Если не считать самого индиго, то группа тиоиндигоидных красителей, которая нашла широкое применение в крашении шерсти и ситцепечатании и которая включает широкую гамму оттенков, играет значительно более важную роль, чем группа индигоидных красителей. Новейшие исследования в области индигоидных кубовых красителей выявили, что практическую ценность представляют соединения с атомом серы в обеих половинах молекулы (истинные тиоиндигоиды) или в одной из половин молекулы; последний тип дает большие возможности для синтеза, однако истинные тиоиндигоиды представляют значительно большую ценность как красители. Индиго красновато-синего цвета, поэтому возможность изменения цвета при введении заместителей в его молекулу ограничена; тиоиндиго же красного цвета и при соответствующем замещении молекулы могут быть получены самые разнообразные оттенки.

Развитие промышленного производства синтетического индиго значительно сильнее повлияло на всю химическую промышленность, чем производство любого иного красителя; примером могут служить окисление нафталина до фталевого ангидрида, впервые осуществленное с помощью серной кислоты, а затем каталитическим методом, получение дешевого хлора электролизом соли и получение формальдегидсульфоксилата.

**Классификация и номенклатура индигоидных и тиоиндигоидных красителей.** У красящих веществ этих классов<sup>2-4</sup> одна и та же хромофорная цепь  $—CO—C=CO—$  и они являются производными



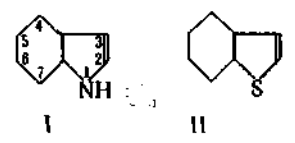
<sup>2</sup> Thorpe, Ingold, Vat Colours, London, 1923.

<sup>3</sup> Rodd, в Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, vol. VI, 4th ed., London.

<sup>4</sup> Martinet, Matières Colorantes des Indigoïdes, Bailière, 1934.

<sup>1</sup> О природном индиго см. Perkin, Everest, The Natural Organic Colouring Matters, London, 1918.

индола (I) или тионафтена (II):

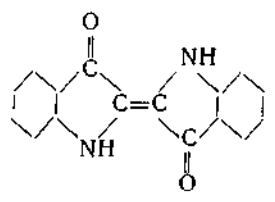


Два звена соединяются друг с другом с образованием молекулы красителя; красители считаются симметричными, если присоединение происходит в положениях 2,2', и несимметричными, если оно происходит в положениях 2,3'.

I. 2,2'-Производные индола и тионафтена:

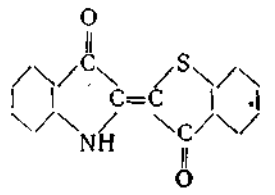
Пример

а) 2,2'-бис-Индол-индиго



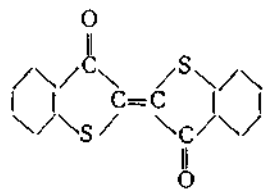
Индиго (Индиготин)

б) 2-Индол-2'-тионафтен-индиго



Циба фиолетовый А

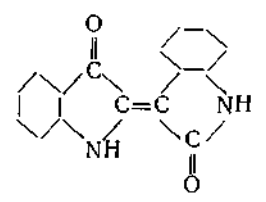
в) 2,2'-бис-Тионафтен-индиго



Тиоиндиго

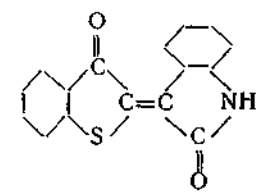
II. 2,3'-Производные индола и тионафтена:

а) 2,3'-бис-Индол-индиго



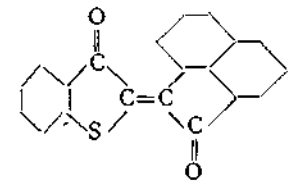
Индирубин

б) 2-Тионафтен-3'-индол-индиго



Тиоиндиго алое R

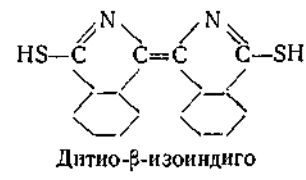
III. Красители, в молекулах которых индоксил, тиоиндоксил или изатин конденсированы с иным компонентом



Циба алый G

По номенклатуре, предложенной Якобсоном (1906) и Фридендером (1908), название индигоидных и тиоиндигоидных красителей составляется из наименования двух половин молекулы и места их присоединения с добавлением слова индиго. Таким образом индиго именуется 2,2'-бис-индол-индиго; тиоиндиго — 2,2'-бис-тионафтен-индиго и тиоиндиго алое R — 2-тионафтен-3'-индол-индиго.

По слегка видоизмененной классификации Бона<sup>5</sup> индигоидные и тиоиндигоидные красители могут быть разделены на три большие группы. Было описано 3,3'-индол-индиго (изоиндиго) и производные тионафтена аналогичного строения, но они не представляют ценности как красители. При действии сероводорода в спиртовом растворе аммиака на фталонитрил он количественно превращается в пурпурно-черное дитио-изоиндиго, таутомерное соединение со свойствами динмина и дитиола, образующее интенсивно окрашенные соединения с металлами.<sup>6</sup> Такой конденсации можно подвергнуть и другие о-динитрилы.



Дитио-β-изоиндиго

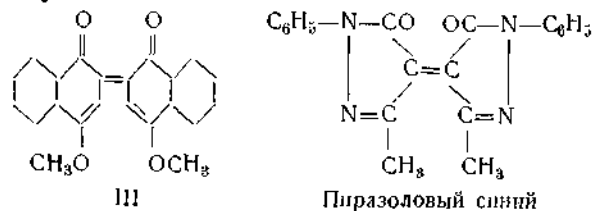
Следует упомянуть красители двух других типов, которые по наличию в их молекуле группировки  $-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$  можно рассматривать как индигоидные, хотя они не являются производными

<sup>5</sup> Ber. 43, 992 (1910).

<sup>6</sup> Drew, Kelly, JCS 625, 630, 637 (1941).



индола или тионафтена. Руссиг<sup>7</sup> окислял 4-метоксн-1-нафтол хлорным железом до синего красителя (III), который красит из куба;



окисление может быть проведено и на волокне и таким образом можно красить мех в прочный синий цвет.<sup>8</sup> Примером красителей второго типа является Пиразоловый синий, который красит аналогично индиго.<sup>9</sup>

### ТОРГОВЫЕ НАЗВАНИЯ

Фирма IG сохранила название Индиго с соответствующим суффиксом для индиготина и его галовидпроизводных. Тиоиндигоидные красители группируются под различными названиями в соответствии с их красящими свойствами и прочностями. Некоторые представители этого класса красителей, обладающие высокими прочностями ко всем воздействиям и применяемые для крашения хлопка, отнесены к Индантреновым красителям; менее прочные к Алголевым; красители, представляющие особую ценность для ситцепечатания, именуется Индантреновыми красителями для печати.

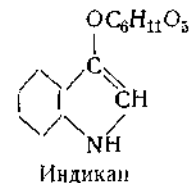
К гелиндоновым красителям за несколькими исключениями, как-то Гелиндоновый желтый 3GN и Гелиндоновый коричневый 3GN, являющимися антрахиноидами, относятся индигоидные и тиоиндигоидные красители; это преимущественно красители для шерсти, но они дают также прочную и яркую печать на хлопке и поэтому широко применяются в ситцепечатании. Однако большинство гелиндоновых красителей, пригодных для печати, теперь включено в класс Индантреновых красителей для печати. Фирма ICI объединила индигоидные и тиоиндигоидные красители под общим названием Дуриндоновые; фирма Ciba — под названием красители Цива; фирма du Pont именуется их сульфантреновыми; фирма Calco — калказолами, а фирма NAC — кубовыми красителями.

### 2,2'-бис-ИНДОЛ-ИНДИГО

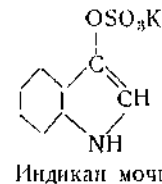
Индиго (CI 1177), выделенное из растений или приготовленное синтетически, представляет собой блестящий темно-синий порошок. Оно возгоняется, не разлагаясь, и кристаллизуется из нитробензола,

анилина и других высококипящих органических растворителей в виде блестящих темно-синих ромбических призм (т. пл. 390—392° с разлож.), приобретающих медный блеск при растирании. Особенно пригодным растворителем для кристаллизации индиго является фталевый ангидрид. Индиго не растворяется в щелочах и разбавленных кислотах. При восстановлении щелочными агентами оно образует бледно-желтый раствор, который обладает свойством как к целлюлозе, так и к протеиновым волокнам. Лейкосоединение (Белое индиго) легко окисляется в растворе воздухом в исходный краситель, но может быть также выделено и выкристаллизовано в бесцветных пластинках. Строение индиго установлено Байером; это одно из классических исследований в области органической химии, история которого описана во многих книгах. Некоторые из реакций, на которых Байер основывал строение индиго, приведены в схеме 1.

Из продуктов разложения индиго индоксил (ярко-желтые призмы, т. пл. 85°) представляет особенный интерес. Он встречается



в виде глюкозида, индикана в индигоносных растениях и при окислении воздухом в щелочном растворе легко и количественно превращается в индиго. Следовательно, синтез индиго неизменно проходит с промежуточным образованием индоксила. Енольный характер индоксила, который реагирует в двух таутомерных формах, доказывается его хорошей растворимостью в водной щелочи и красной окраской, которую он дает с хлорным железом в спиртовом растворе. «Индикан мочи», выделенный из мочи млекопитающих,



представляет собой калиевую соль индоксилсульфата и образуется из индола — продукта разложения триптофана; индол окисляется в печени в индоксил, а индоксил связывается с серной кислотой. Индикан мочи определяется окислением хлорным железом в индиго.

Эндлер и Эммерлинг (1870) получили синтетически индиго в значительном количестве перегонкой *o*-нитроацетофенона с цинковой пылью и натронной известью, а Ненцкий (1875) — окислением индола. Байер осуществил несколько синтезов индиго (например,

<sup>7</sup> J. prakt. Chem. (ii) 62, 30 (1900).

<sup>8</sup> IG, англ. пат. 407066.

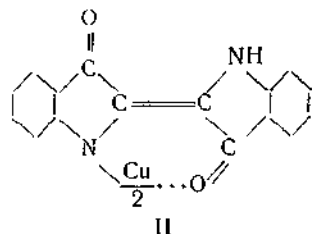
<sup>9</sup> Kopp, Ann. 238, 137 (1887).





Индиго образует металлические производные, которые представляют интерес в связи с металлическими производными фталоцианинов. Кунц синтезировал медное и железное производные.<sup>18</sup>

Железное соединение проявляет замечательное сходство с гемоглобином; оно присоединяет по одной молекуле кислорода на каждый атом железа и выделяет его в вакууме. Кун и Махмер показали, что медьсодержащему индиго соответствует структура II



в которой один атом меди связан с атомом азота и атомом кислорода карбонильной группы другой половины молекулы индиго в *транс*-конфигурации.<sup>16</sup>

Познер определил спектры поглощения индиго, ряда его производных и тиоиндиго красного (табл. I).<sup>19</sup> Все заместители, включая такие, которые вызывают bathochromный сдвиг длины волн абсорбционного максимума, оказывают заметный гипсохромный эффект. Тиоиндиго поглощает более короткие волны, чем индиго, но интенсивность поглощения обоих красителей одинакова.

ТАБЛИЦА I  
Максимумы поглощения индиго и его производных

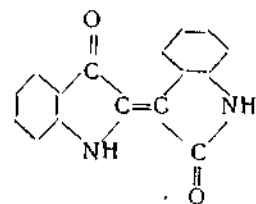
	$\lambda_{\text{макс.}}$ Å	Относительная интенсивность поглощения
Индиго . . . . .	5910	1,00
N,N'-Диэтилндиго . . . . .	6520	0,31
N,N'-Дибензоиндиго . . . . .	5750	0,31
N,N'-Диацетилндиго . . . . .	5450	0,35
7,7-Диметилндиго . . . . .	6040	0,54
N-Бензоил-7,7-диметилндиго . . . . .	5750	0,31
Фенилуксусный эфир индиго . . . . .	5550	0,31
Малоновый эфир индиго . . . . .	5500	0,31
Тиоиндиго . . . . .	5400	1,00

При переходе от индиго (синего) к индирубину (красно-фиолетовому) происходит гипсохромный сдвиг, который может

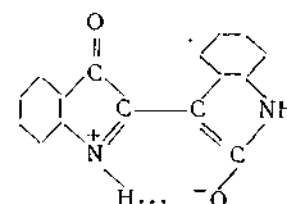
<sup>18</sup> Ber. 55, 3688 (1922).

<sup>19</sup> Ber. 59, 1799 (1926).

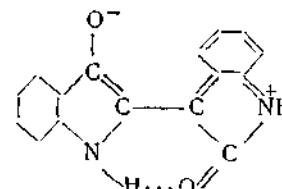
быть объяснен, если учитывать резонанс полярных структур (ср. IIIA, B и B).



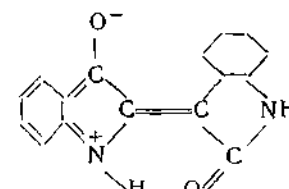
Индирубин  
III



IIIA

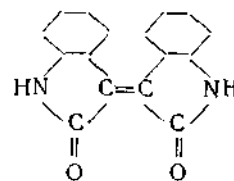


IIIB

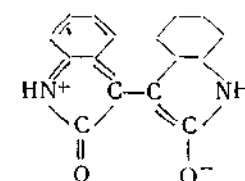


IIIV

В структурах IIIB и IIIV, как в структуре IIГ для индиго бензольное кольцо изображено в *o*-хиноидной форме; таким образом влияние этих структур может проявляться только за счет бензоидного резонанса. В то время, как вторая структура, эквивалентная структуре (IB), в которой поляризованы другие группы CO и NH, может быть приписана индиго; для индирубина возможна только одна структура этого типа — IIIA (структуры IIIA и IIIB не эквивалентны). В результате индирубин в возбужденном состоянии обладает более высокой энергией, чем индиго, и поглощает более короткие волны. Эти представления подтверждаются при рассмотрении коричнево-красного изондиго. Резонансные структуры, например IV, могут вызвать глубокую окраску, но этому препятствуют два фактора. Свойства, обуславливаемые структурой IV, вызваны бензоидным резонансом бензольного кольца, а так как кето- и иминогруппы расположены рядом в каждой половине молекулы, то этот резонанс должен совпадать с амидным резонансом. Это приводит к заметному снижению поглощения по сравнению с поглощением индиго и индирубина



Изондиго

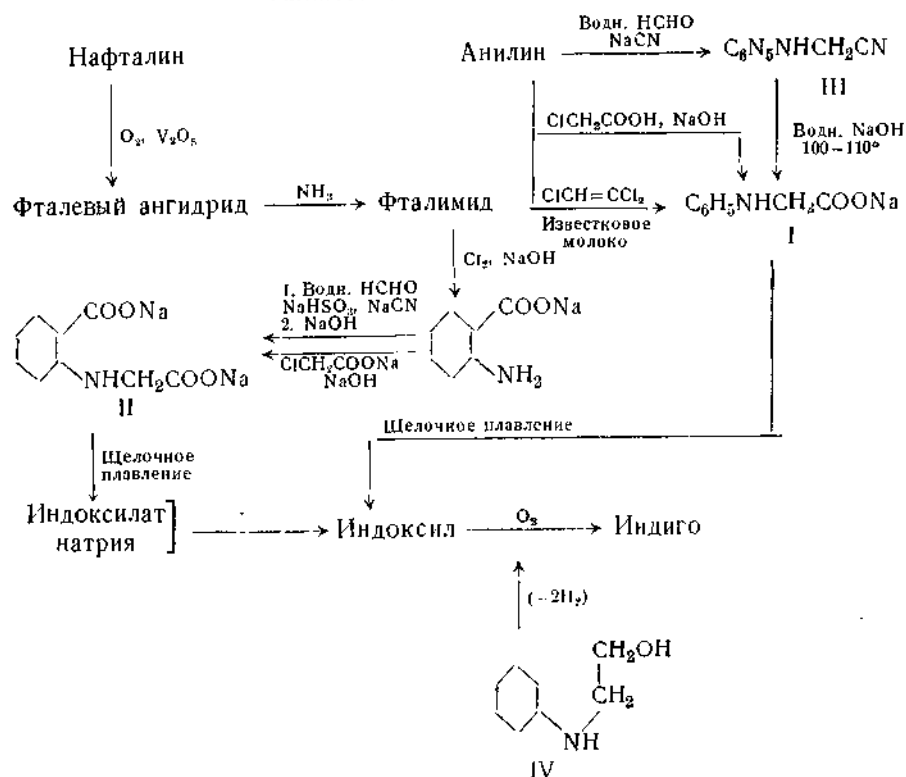


IV

**Промышленные синтезы индиго.**<sup>20</sup> Два метода, разработанные Фейманном в 1890 г., заключающиеся в плавлении щелочной соли фенилглицина (I) или его *o*-карбоновой кислоты (II) с едким кали с образованием индоксила, который подвергается количественному окислению в щелочном растворе в индиго, применялись до последнего времени. Конечно, в химизм и технологическое оформление процесса внесено много усовершенствований. Методы получения соединений I и II приведены в схеме 3.

## СХЕМА 3

## Синтезы Индоксила и Индиго



Метод с фенилглицин-*o*-карбоновой кислотой, дающий лучший выход, привлек большое внимание фирмы BASF, которая освоила этот процесс и выпустила синтетическое индиго в 1897 г. При сплавлении соединения II с 12—16 молями KOH при 260° в течение

<sup>20</sup> Hennessey, J. Dyers Colourists 54, 105 (1938); см. также Holzach, Angew. Chem. 60A, 200 (1948).

10 минут достигается 89%-ный выход.<sup>21</sup> Позднее Флегер (1901) нашел, что такие же хорошие результаты могут быть получены, если проводить плавку более дешевого фенилглицина с амидом натрия; процесс идет очень гладко с почти количественным выходом, и фирма MLB изготовляла индиго таким способом.<sup>22</sup> Достаточно применять относительно низкую температуру (примерно 200°), потому что амид натрия имеет низкую температуру плавления (155°). Опасности при работе с амидом натрия можно избежать, если применять металлический натрий и пропускать сухой аммиак в реакционную смесь.<sup>20</sup> Для плавки фенилглицината натрия обычно употребляется смесь едкого кали, едкого натра и амида натрия. Натрийамидный процесс применим также и к фенилглицин-*o*-карбоновой кислоте. В связи с повсеместным введением переработки побочных продуктов коксового производства выпуск бензола сильно увеличился, что благоприятствовало развитию фенилглицинового процесса. Наряду с этим дешевый способ получения фталевого ангидрида каталитическим окислением нафталина в паровой фазе послужил стимулом для развития процесса получения индиго через *o*-карбоновую кислоту. Однако метод получения индиго, исходя из фталевого ангидрида, сейчас совершенно потерял промышленное значение.

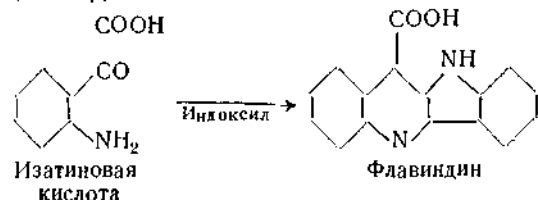
В процессе получения фенилглицина, применяемом фирмой IG в Людвигсгафене,<sup>23</sup> анилин (4650 кг), 30%-ный формальдегид (2500 кг) и воду (2500 л) обрабатывают в автоклаве при 50° под давлением CO<sub>2</sub> в 3 атм 30%-ным раствором цианистого натрия (3600 л), после чего смесь нагревают при 90° в течение 30 мин. По добавлении холодной воды (3500 л) и отстаивании в сепараторе отделяют верхний слой нитрила (III) и анилина и нагревают при 100° в автоклаве с едким кали (735 кг), едким натром (525 кг) и водой (15000 л) в течение 1,5 часа. Затем отгоняют аммиак при 100° в течение 3,5 часа, а из конденсата выделяют анилин. Щелочной раствор фенилглицината, который содержит некоторое количество непрореагировавшего анилина, охлаждают, отделяют от бикарбоната и экстрагируют в ряде колонн противотоком горячего бензола. Раствор глицина, не содержащий анилина, обрабатывают CO<sub>2</sub> до слабо-щелочной реакции на фенолфталеин, фильтруют для отделения углекислого натрия, упаривают примерно до 55% в вакуум-аппарате и, наконец, высушивают на вакуумной сушилке барабанного типа. Эту натрий-калиевую соль фенилглицина сплавляют с амидом натрия и едкой щелочью при 220° в течение 5—6 часов под давлением в инертной атмосфере, создаваемой выделяющимся аммиаком.<sup>20</sup> Щелочной смеси (KOH:NaOH в отношении 2:1) берут примерно четырехкратное количество от веса глицина; по данным Генеси наилучший выход получается при введении 2 молей амида натрия на один моль

<sup>21</sup> Phillips, Ind. Eng. Chem. 13, 759 (1921).

<sup>22</sup> Gold- und Silber-scheide-Anst., герм. пат. 137955; 141749; 180394.

<sup>23</sup> BIOS 986.

глицина.<sup>20</sup> Фирц-Давид приводит несколько иные соотношения щелочи и температуры. По завершении реакции сплавленную массу выливают на лед и в воду и окисляют индоксил в индиго продуванием воздуха; отфильтрованный осадок замешивают с водой, подкисляют, еще раз фильтруют, промывают и, наконец, устанавливают на тип. Имеются указания, что с учетом всех регенерированных продуктов выход составляет 90%.<sup>20</sup> Во время плавки около 8% фенолглицина декарбоксилируется до монометиланилина, который частично разлагается дальше до анилина; во время окисления образуется некоторое количество антралиновой кислоты; все эти три побочные продукта могут быть регенерированы. Другой побочный продукт, хиндолин-11-карбоновая кислота (Флавиндин), образуется при конденсации индоксила с изатиновой кислотой.<sup>24</sup>



Важным фактором в экономике производства индиго является регенерация едкого кали.

За период 1912—1914 гг. фирма BASF выпустила большое количество индиго по третьему методу — сплавление β-оксиэтиланилина (IV), полученного из анилина и этиленхлоргидрина, с едкой щелочью и негашеной известью; образование индоксила сопровождается выделением водорода.<sup>20</sup> В течение многих лет синтетическое индиго производилось только в Германии, но после первой мировой войны в эту область вторглись Англия и США. В результате цена на индиго сильно упала и составила менее чем доллар за фунт, считая на 100%-ное основание, а фирма IG для снижения себестоимости приступила к разработке непрерывного процесса производства индиго. Два процесса, разработанные фирмой IG в Людвигсгафене и Гёхсте, описаны Керном и Стенерсоном.<sup>25</sup> В людвигсгафенском процессе, применявшемся в промышленном масштабе, анилин, 30%-ный формальдегид и 100%-ную синильную кислоту конденсировали при 96° и получали соединение III, которое подвергал гидролизу в две стадии: при 60° до амида и при 103° до фенолглицината натрия. Экстракция бензолом и получение твердого глицината (выход 94%) проводилась так, как это было описано выше. Для плавки до натрий-индоксила применялись амид и молярная смесь KOH и NaOH при 216°. По методу, разработанному в Гёхсте, который не нашел промышленного применения, β-оксиэтиланилин (IV) получали конденсацией анилина (8 молей) с окисью этилена (I) при 90°; соедине-

ние IV и анилин разделяли фракционной перегонкой и соединение IV переводили в динатриевую соль (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NNaCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ONa) в две стадии: в мононатриевую соль нагреванием с KOH и NaOH при 200° и в динатриевую соль — с добавлением амида натрия при той же температуре. Для дегидрирования динатриевой соли ее быстро нагревали и затем охлаждали до 235° для полной циклизации в натрий-индоксил. Метод, разработанный в Людвигсгафене, существенно отличался от метода, разработанного в Гёхсте, тем, что для первого требовался только один атом металлического натрия, а для второго — два атома. Несмотря на то, что, по опубликованным данным, выход достигал 80—90%, для осуществления его требовалось сложное оборудование и тщательное ведение процесса; поэтому он не мог конкурировать с периодическим фенолглициновым процессом.

Индиго выпускается в продажу в виде порошка (60%-ного) и пасты (20%-ной), лейкоиндиго — в форме, пригодной для крашения шерсти и хлопка.

**Анализ индиго.** Предложено большое число методов анализа, так как определение индиго, в особенности в природном индиго с его сложными компонентами, связано с большими трудностями.<sup>3, 26</sup> Некоторые методы, например экстракция растворителями (анилином, фенолом, нитробензолом) или возгонка, устарели и сейчас основным методом является титрование индиго и титрование его окислителем или восстановителем. Из многих окислителей, предлагавшихся время от времени, наибольшее значение имеют перманганат и сульфат церия; стехиометрически необходимые количества не расходуются и определение является эмпирическим. Кроме того, во избежание ошибок, возникающих из-за действия окисляющих агентов на другие составные части, индиго приходится подвергать специальной обработке. Из восстановителей наиболее удобно пользоваться хлористым титаном.<sup>27</sup> Применялся также и формальдегидсульфоксид натрия.<sup>28</sup> Определение синтетического индиго относительно просто, так как в нем отсутствуют примеси, имеющиеся в природном индиго. Описан электрометрический метод определения индиго, особенно в восстановленных препаратах.<sup>29</sup> Колориметрический метод заключается в окислении куба перекисью водорода в присутствии протальбината натрия и сравнении полученного голубого коллоидного раствора со стандартным раствором индиго или красителя с таким же оттенком, например с Сириусом голубым В.<sup>30</sup>

<sup>26</sup> Подробное описание анализа индиго как такового и на ткани см. Green The Analysis of Dyestuffs, 3-rd. ed., London, 1941.

<sup>27</sup> Knecht, Hibbert, New Reduction Methods in Volumetric Analysis 2-nd ed., London, 1925.

<sup>28</sup> Jones, Spaans, Ind. Eng. Chem. 8, 1001 (1916).

<sup>29</sup> Strafford, Stubbings, J. Soc. Chem. Ind. 57, 368 (1938).

<sup>30</sup> Lotichius, J. Soc. Dyers Colourists 55, 87 (1939).

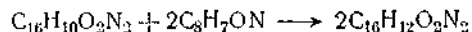
<sup>24</sup> Noelting, Steuer, Ber. 43, 3512 (1910).

<sup>25</sup> Chem. Eng. News 24, 3164 (1946).

## ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДИГО

**Белое индиго** (CI 1178). Применение индиго в крашении и печати облегчается тем, что оно поступает в продажу в восстановленном виде, вследствие чего процесс кубования отпадает. Описано несколько продуктов восстановления индиго, один из которых — Белое индиго — имеет промышленное значение. После восстановления индиго щелочью и гидросульфитом, цинком или глюкозой Белое индиго может быть осаждено двуокисью углерода или минеральной кислотой. Будучи двусосновой кислотой, лейкоиндиго образует моно- и динатриевые соли; кислая соль более стабильна и поэтому предпочитают изготавливать концентрат кислой соли. Фирма IG применяла каталитическое восстановление в водном растворе едкого натра в присутствии никеля. В Гёхсте производилось ежемесячно 400 т индиго, половина которого продавалась в виде Белого индиго. Катализатор готовился восстановлением карбоната никеля, нанесенного на фуллерову землю. Восстановление проводилось в горизонтальном котле с паровой рубашкой; применялись 20%-ная паста индиго, едкий натр, катализатор и водород. Раствор лейкосоединения отделяли сифонированием от катализатора и затем применяли различные процессы в зависимости от того, в каком виде предполагалось выпускать продукт — в форме пасты или порошка. Для получения пасты лейкосоединение осаждали из раствора двуокисью углерода и фильтровали. Затем его смешивали с мелассой, упаривали в вакууме при 50° до 50%-ного содержания Белого индиго и, наконец, сушили в вакуумной тарельчатой сушилке. Для получения лейкосоединения в порошке раствор лейкоиндиго с содержанием Белого индиго около 17% смешивали с мелассой, упаривали и сушили. Добавление мелассы регулировали с таким расчетом, чтобы получать порошки с 50—60—70—80%-ным содержанием индиго.<sup>31</sup>

Другой метод получения Белого индиго заключается в конденсации индиго (1 моль) с индоксилем (2 моля)



Дальнейшее упрощение этого процесса заключается в превращении плава индоксила из фенилглицина непосредственно в Белое индиго.<sup>32</sup>

Лейкоиндиго можно ацилировать хлорангидридами кислот или превратить в эфиры с помощью алкил- или аралкилхлоридов. Если в молекуле реагента имеется сульфогруппа или какая-либо иная группа, придающая растворимость, то получается водорастворимый краситель. Это свойство практически использовано в текстильной промышленности для печати вытравным методом. Для получения белых рисунков на окрашенном индиго грунте печатают смесью

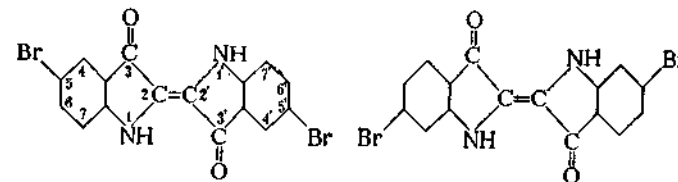
восстановителя и четвертичной аммонийной соли — Лейкотропом W (IG) и дисульфокислотой хлористого фенилбензилдиметиламмония. После этого краситель в напечатанных местах может быть удален промывкой, так как он переходит в растворимое состояние.

Индиго и галоидсодержащие производные индиго представляют ценность в форме индигозолей или растворимых натриевых солей сернокислых эфиров лейкосоединений.<sup>33</sup>

**Дисульфокислота индиго.** Индиго легко сульфировается; так, например, при действии моногидрата или концентрированной серной кислоты при высокой температуре образуется Индигокармин (Индиго экстракт; CI 1180) — 5,5'-дисульфокислота. Натриевая соль индиго — ярко-синий и довольно нестойкий кислотный краситель — сейчас вытеснен Патентованными голубыми. Сульфирование индиго можно применять для перевода его в раствор и определения титрованием перманганатом.

**Галоидсодержащие производные индиго** являются ценными красителями, так как они обладают большими прочностями, чем Индиго, в частности к хлору, и имеют большее сродство к волокну.<sup>34</sup> Несмотря на то, что уже давно известно, что индиго можно хлорировать и бромировать, промышленная ценность галоидирования индиго и других кубовых красителей выявилась только после того, как появились практически применимые методы введения атомов хлора и брома в такие сложные и труднорастворимые соединения. Энги (1907) открыл возможность бромирования индиго в нитробензольном растворе;<sup>35</sup> с тех пор появились другие способы галоидирования (например, в концентрированном растворе серной кислоты).

Положение, занимаемое атомом галоида, оказывает большое влияние на цвет. Если атомы галоида находятся в *para*-положении к NH-группе (положение 5,5'), то краситель ярче и имеет несколько более зеленоватый оттенок. Замещение в 4,4'- и 7,7'-положениях также дает более зеленые оттенки, например в Индиго ярком 4G.



5,5'-Диброминдиго

Тирийский пурпур

Когда атомы галоида находятся в *para*-положении к CO-группе (положение 6,6'), получается пурпурный краситель. Замещение

<sup>33</sup> См. гл. XXXIV.

<sup>34</sup> Недавно опубликованы синтезы 5,5'- и 7,7'-дифториндиго. Roe, Teague JACS, 71, 4019 (1949).

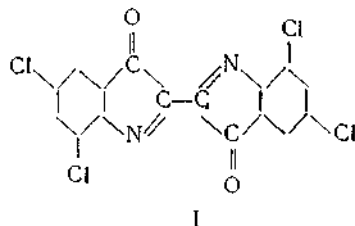
<sup>35</sup> Engi and Ciba, англ. пат. 5122; ам. пат. 856687, 856776.

<sup>31</sup> BIOS 1363.

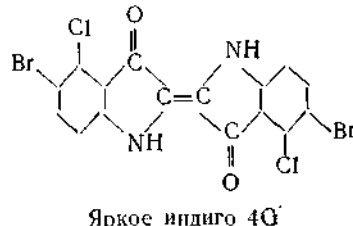
<sup>32</sup> Davidson, Lumsden and ICI, англ. пат. 417862.

в положение 6,6' не может быть достигнуто непосредственным галогенированием индиго, и такие производные могут быть получены только синтезом из соответствующих промежуточных продуктов. 6,6'-Диброминдиго представляет исторический интерес, так как Фридлендер<sup>36</sup> доказал, что оно идентично античному пурпуру (Тирийский пурпур) — красящей составной части секреторной железы моллюсков *Murex brandaris*, встречающихся на побережье Средиземного моря. Из 12 000 моллюсков Фридлендеру удалось выделить 1,4 г красителя.

Хлор- и хлор-бромпроизводные индиго, которые красят в более яркие цвета, чем исходное индиго, выпускаются под названием индиго яркие (BASF). 5,7,5,7'-Тетрахлор- (или смесь три- и тетрахлор) производное (I) дегидроиндиго может быть получено хлорированием индиго в ледяной уксусной кислоте в присутствии уксусного ангидрида и ацетата натрия; последующая обработка водным едким натром и гидросульфитом при 85° и окисление куба воздухом дают хлорированное индиго.<sup>37, 38</sup>



I



Яркое индиго 4G

Последнее поступает в продажу под названием Индиго яркое В (CI 1190) и одно время широко применялось для крашения хлопка, шерсти, шелка и в ситцепечатании. Индиго яркое 4G (CI 1189) является 4,4'-дихлор-5,5'-диброминдиго; дихлориндиго готовится синтетически и затем бромруется<sup>38,39</sup> 2-Хлор-6-нитробензальдегид (200 кг) и ацетон (400 кг) охлаждают до -5° и обрабатывают 1%-ным раствором едкого натра (1810 кг). После 5—6-часового размешивания смесь выливают в 2%-ный раствор едкого натра (2300 кг). Добавляют 1%-ный раствор едкого натра (1400 кг) и после четырехчасового размешивания краситель фильтруют на фильтрпрессе (избыток ацетона регенерируют из фильтрата). Дибромирование проводят добавлением брома (120 кг) к дихлориндиго (200 кг) в метилсерной кислоте (600 кг) и после размешивания в течение нескольких часов пропускают хлор (30 кг) в течение 18—20 часов. Смесь выливают в воду, краситель собирают, очищают кипячением в разбавленном растворе едкого натра, промывают и устанавливают на тип.

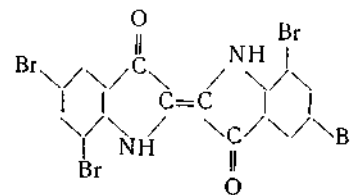
<sup>36</sup> Ber. 42, 765 (1909); 55, 1655 (1922).

<sup>37</sup> BASF, герм. пат. 237262.

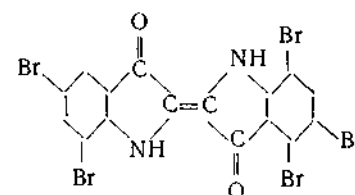
<sup>38</sup> BIOS 1482.

<sup>39</sup> BASF, герм. пат. 234961

5-Броминдиго (Индиго RR, IG) (CI 1182) и 5,5'-диброминдиго (Индиго RB, IG) (CI 1183) могут быть получены бромированием индиго в нитробензоле, серной кислоте или метилсерной кислоте; фирма IG ведет бромирование в метилсерной кислоте. Другие марки, например Индиго R (MLB) и Индиго R (BASF) являются смесью моно- и дибромсоединений, содержащей небромированное индиго. Применяя те же растворители, подняв температуру и увеличив количество брома, можно ввести 3 и 4 атома брома в положения 5,7,5'- и 5,7,5',7'. Три- и тетрабромсоединения, Циба синий В (CI 1183) и 2В (CI 1184) — ценные кубовые красители, которые дают ровные и яркие окраски и обладают хорошими прочностями. Индиго яркое 4В<sup>40</sup> состоит из смеси триброминдиго (1 ч.), тетраброминдиго (1 ч.) и монохлортриброминдиго (4 ч.). Пентабромсоединение, Циба синий G (CI 1185) получается бромированием в концентрированной или дымящей серной кислоте.



Циба синий 2В



Циба синий G

Бромированные индиго представляют особую ценность для ситцепечатания. 6,6'-Диаминопроизводное Циба синего 2В — Циба коричневый R (CI 1187), получаемый бромированием диаминоиндиго, красит хлопок в шоколадно-коричневый цвет, прочный к свету, но не к хлору; он вытравляется хлоратом и поэтому применяется в ситцепечатании.

**Разные производные индиго.** Нитропроизводные индиго могут быть получены непосредственным нитрованием.<sup>40</sup>

Соответствующие амины могут быть получены восстановлением нитропроизводных или синтетически из соответствующих аминоксодержащих промежуточных продуктов.

При нагревании индиго с бензоилхлоридом в нитробензоле в присутствии медного порошка происходит замечательное превращение и образуется ценный продукт — желтый кубовый краситель, Индиго желтый 3G (Циба желтый 3G) (Энги, Фролих, 1910, CI 1195).<sup>41</sup> В отличие от обычных индигоидных красителей, но так же, как антрахиноновые кубовые красители, он образует красновато-синий гидросульфитный куб.<sup>42</sup> Хоппе и Рихтер предложили для него

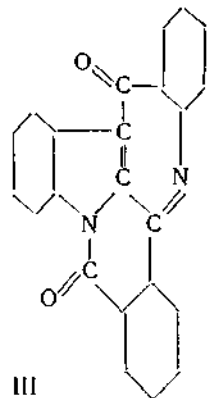
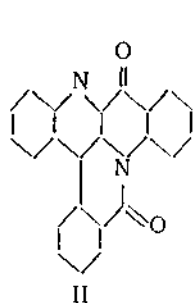
<sup>40</sup> Van Alphen, Rec. trav. chim. 57, 837 (1938).

<sup>41</sup> Ciba, англ. пат. 29368; MLB 247154; 247155; 248250; 257457; Engi, Chem. Ztg. 38, 199 (1914).

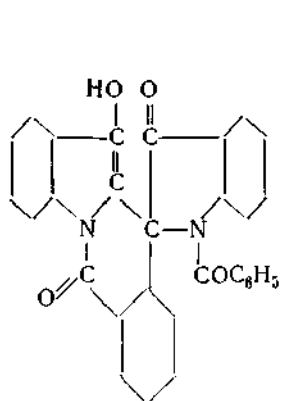
<sup>42</sup> JCS 2783 (1932); 1000 (1933).



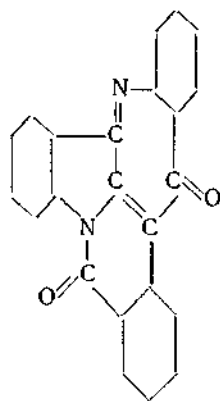
строение II. Дисбах<sup>43</sup> считает для Индиго желтого 3G более правильным строение III. Из продуктов взаимодействия индиго и хлористого бензоила выделено еще три соединения.



Первое из них бесцветное и образуется при обработке индиго кипящим хлористым бензоилом до исчезновения синего окрашивания или при действии хлористого бензоила на N,N'-добензоил-индиго. В его молекуле имеется атом хлора, который замещается гидроксильной группой при обработке щелочью, и полученное вещество является новым красителем — Гёхст желтым R, для которого Дисбах предложил следующую структуру:<sup>44</sup>



Гёхст желтый R

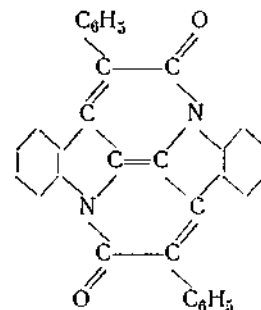


Гёхст желтый U

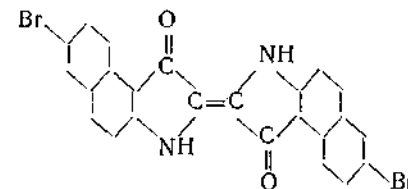
<sup>43</sup> Diesbach и сопр., *Helv. Chim. Acta* 23, 469 (1940) и более ранние статьи.

<sup>44</sup> Diesbach и сопр., *Helv. Chim. Acta* 24, 158 (1941); 26, 1869 (1943); 31, 724 (1948); 32, 1214 (1949).

Концентрированная серная кислота переводит Гёхст желтый R в краситель Гёхст желтый U. Приведенные формулы этих красителей следует рассматривать как ориентировочные, требующие дополнительной проверки. При действии фенилацетилхлорида на индиго в нитробензоле получается не кубовый краситель, а яркий пигмент Циба лаковый красный В (CI 1194), отличающийся превосходной прочностью к свету. Изучалось также действие хлористого бензоила на индирубин.<sup>45</sup> Чистый индирубин дает монобензоильное производное, без активного атома водорода в молекуле; технический индирубин, вероятно, из-за каталитического действия примесей образует тетрабензоиллейкоиндирубин. При дальнейшем взаимодействии образуются сложные соединения.



Циба лаковый красный В



Циба зеленый G

Известны четыре возможных нафталиновых аналога индиго, но они не представляют практического интереса; зато дибромпроизводное бис-β-нафтиндиолиндиго, Циба зеленый G (Энги, 1907; CI 1198), является очень ярким зеленым красителем, применяемым, правда, только в ситцепечатании, так как дает неровные оттенки при крашении. Метод получения Циба зеленого G представляет интерес, но неприменим к синтезу самого индиго; β-нафтиламин конденсируют с оксалилхлоридом в оксаминовою кислоту, которую циклизуют в 2,1-нафтизатин серной кислотой, монобромуют и переводят в краситель восстановлением α-хлорида.

Индигоидные красители для ацетилцеллюлозы могут быть получены так же, как в ряду азо- и антрахиноновых красителей введением алканоламиногрупп и их эфиров.<sup>46</sup>

<sup>45</sup> Diesbach и сопр., *Helv. Chim. Acta* 28, 690, 1387 (1945); о других интересных реакциях индиго и других индигоидов см. Hafler, Guyo, *S. r.* 144, 947 (1907); Diesbach, Herppel, *Helv. Chim. Acta* 32, 687 (1949); Puthmer, Reuss, *Ber.* 80, 242 (1947) и ранние статьи.

<sup>46</sup> Dickey, McNally and Eastman Kodak, *am. pat.* 2397928.

## ИЗАТИН И ТИОИЗАТИН

**Синтез изатина.**<sup>47</sup> Изатин (желтовато-красные призмы, т. пл. 203—205°) был впервые получен (Эрдман, Лоран, 1841) окислением индиго хромовой или азотной кислотой. Он может быть получен с 96%-ным выходом (на прореагировавшее индиго) размешиванием смеси 20%-ной пасты индиго (100 ч.), бихромата натрия (13,5 ч.) и воды (10 ч.) при 30° и добавлением раствора бихромата (13,5 ч.) и 91%-ной азотной кислоты (37 ч.) в воде (30 ч.) в течение 3—4 часов. Температура должна поддерживаться ниже 35°. После стояния в течение ночи продукт собирают, промывают, экстрагируют водным раствором едкого натра и фильтруют для того, чтобы выделить не вошедшее в реакцию индиго. При подкислении щелочного раствора получается изатин, который можно очистить перекристаллизацией из воды или ледяной уксусной кислоты.<sup>37, 48</sup> Изатин и индоксил реагируют с образованием индирубина, а не индиго, но если вместо изатина взять изатин- $\alpha$ -анил, то получается индиго. Зандмейер разработал синтез изатин-2-анила (изатин- $\alpha$ -анилид, т. пл. 126°) и показал также, что анил может быть непосредственно превращен в индиго при восстановлении его сернистым аммонием в спиртовом растворе. Несмотря на то, что получение индиго этим методом обходилось дороже, чем синтез по Гейману, он оказался полезным для получения самого изатина и его производных, которые являются важными промежуточными продуктами для получения других индигоидных и тиоиндигоидных красителей. Первоначальный синтез изатина по Зандмейеру (1899) из анилина (схема 4) и индиго из изатина протекали через длинный ряд реакций<sup>49</sup> и требовали применения сероводорода, неприятного и ядовитого газа; поэтому, несмотря на хорошие выходы на каждой стадии, от этих методов отказались (1919) и заменили их простым синтезом изатина (также открытым Зандмейером), применяемым к аминам бензольного ряда (схема 4).<sup>50</sup>

При кипячении водного раствора эквимолекулярных количеств хлоргидрата анилина и хлоральгидрата в течение нескольких минут с хлоргидратом гидроксилamina (примерно 3 моля) и последующем охлаждении выделяется изонитрозоацетанилид с 90%-ным выходом. Если сухой продукт растворить в концентрированной серной кислоте и нагревать при 80° в течение нескольких минут, то после охлаждения и выливания на лед получают изатин с 80%-ным выходом.<sup>51</sup>

<sup>47</sup> Обзор по химии изатина составлен Зумпфером, Zumpfer, Chem. Revs. 34, 393 (1944).

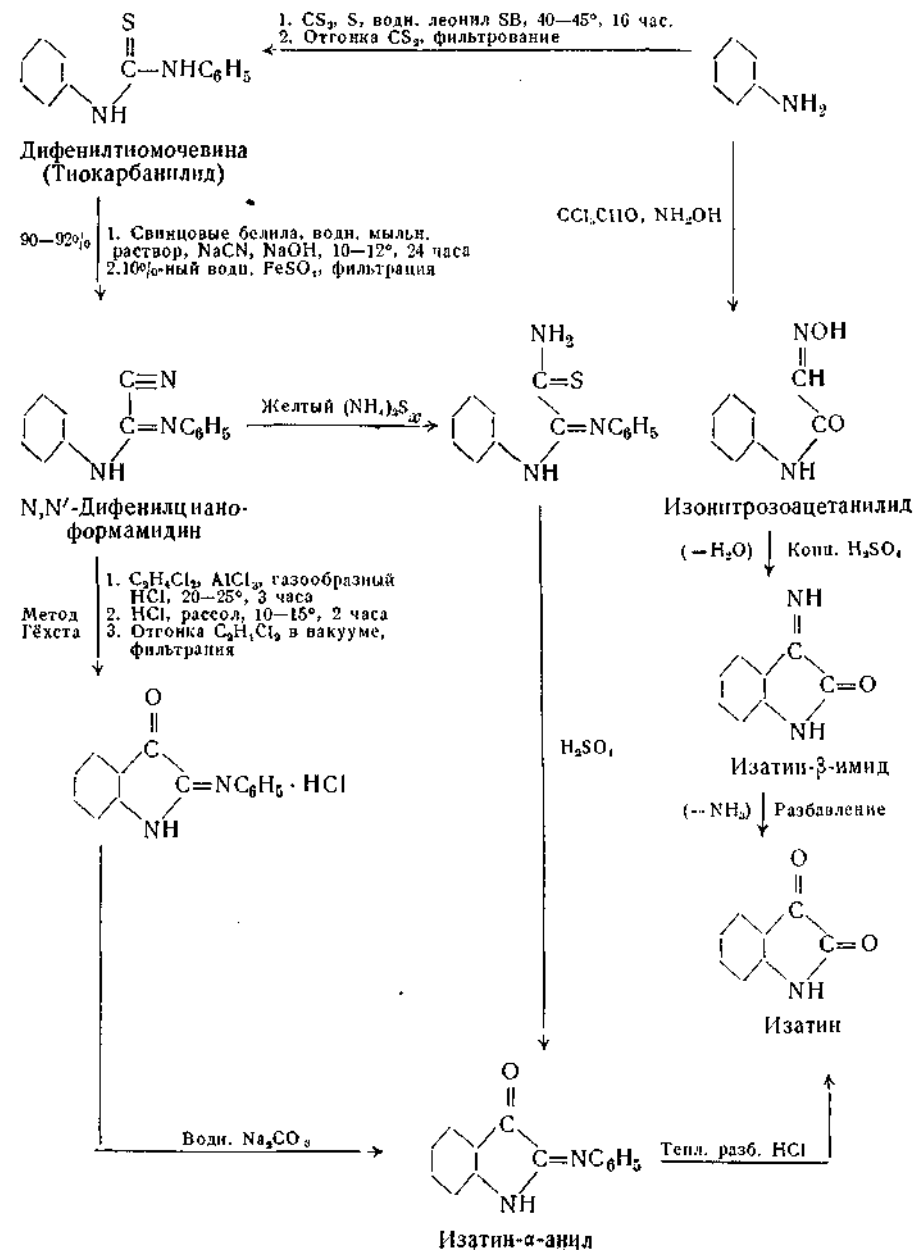
<sup>48</sup> Henesey, J. Soc. Dyers Colourists 53, 347 (1937).  
<sup>49</sup> Об этом процессе см. Fierz-David, Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5 Aufl., стр. 307, Wien, 1943.

<sup>50</sup> Sandmeyer, Helv. Chim. Acta 2, 237 (1919); Geigy, англ. пат. 128122.

<sup>51</sup> Марвел, Хайерс, Синтезы органических препаратов I, стр. 216, ИЛ, 1949. О получении хлоргидрата гидроксилamina см. Семон, Синтезы органических препаратов I, стр. 164, ИЛ, 1949.

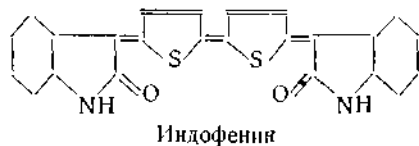
## СХЕМА 4

## Синтезы изатина по Зандмейеру



Замещенные изатины, например 6-хлор-7-метилизатин и 5-хлор-7-метокси-4-метилизатин, можно получить хлоральгидроксиламиновым методом.<sup>53</sup> Фирма IG в Гёхсте применяла видоизменение первоначального метода Зандмейера; процесс вели не через стадию тиоамида, а дифенилцианоформамидин непосредственно превращали в изатин-2-анил.<sup>53</sup>

Изатин<sup>52</sup> быстро растворяется в водном растворе едкого натра при нагревании, лактамная группа размыкается с образованием натриевой соли изатиновой кислоты. Изатин растворяется также в горячей воде, так как в его молекуле кроме амидной группы имеется также и карбонильная группа.  $\beta$ -Карбонильная группа дает обычные кетонные реакции и легко конденсируется с соединениями, в молекуле которых имеется активная метиленовая группа. Синий индофенин, который дает чувствительную цветную реакцию на тиофен в бензоле, имеет следующее строение:<sup>53</sup>

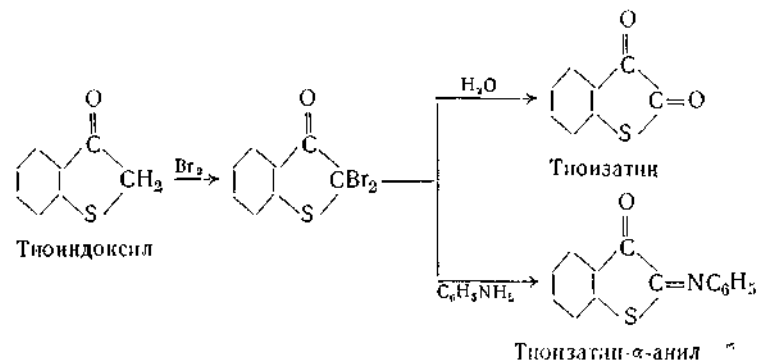


Свойства 1,2-дикетона изменены вследствие включения  $\alpha$ -карбонильной группы в амидную систему. Обработка изатина пятихлористым фосфором приводит к енолизации  $\alpha$ -карбонильной группы и образованию изатинхлорида (см. схему 1), который конденсируется с индоксилом или тиоиндоксилом и образует 2,2'-замещенные индиго.

При последовательном добавлении брома (153 ч.) и хлора (42 ч.) к изатину (225 ч.) в разбавленной соляной кислоте при температуре ниже 17° получается 5-бромизатин с 95%-ным выходом. Дибромирование может быть проведено в концентрированной серной кислоте при постепенном повышении температуры с -8° до 60.<sup>54</sup> 5,7-Дибромизатин кристаллизуется из спирта в оранжево-красных иглах с т. пл. 248—250°. 5,7-Дихлоризатин получается примерно с 80%-ным выходом при хлорировании в ледяной уксусной кислоте при 80°.

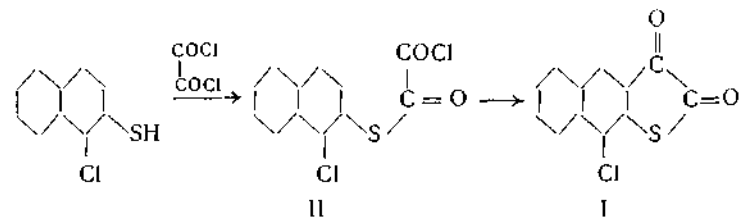
**Тиоизатин.** Серусодержащий аналог изатина, тиоафтен-2,3-хинон (тиоизатин) получается бромированием и гидролизом тиоиндоксила. Дибромсоединение может быть также превращено в 2-анил обработкой анилином. Эти серусодержащие соединения ведут себя подобно изатину и его 2-анилу; тиоизатин конденсируется с индоксилом или тиоиндоксилом с образованием красителя несимметричного или индирубинового типа, в то время как из 2-анил- и 2-хлор-

производного получается краситель симметричного или индигоидного типа



Установлено, что с аценафтенем и с немногими другими соединениями тиоизатин сам конденсируется в положении 2.<sup>55</sup> Манн с сотрудниками показали, что конденсация тиоиндоксильных с  $\alpha$ - или  $\beta$ -карбонильной группой молекулы тиоизатина в основном определяется местоположением заместителей в молекуле хинона, а замещение в тиоиндоксильной составляющей на нее не влияет; между тем индоксил всегда дает продукт конденсации в  $\beta$ -положении.<sup>56</sup> В патентной литературе упоминаются несимметричные или 2,3'-производные тиоафтена, полученные конденсацией тиоизатина с соответствующими полупродуктами, в молекуле которых имеется реакционноспособная метиленовая группа, но, по-видимому, ни один краситель этого типа не выпускался в промышленном масштабе.

Нафттиоизатины (например, соединение I) могут быть получены конденсацией тиоафтола с оксалилхлоридом; промежуточный продукт (II) легко циклизуется в производное тиофена.<sup>57</sup>



Удобным путем для получения тиоафтенхинонанилов является конденсация тиоиндоксила и его производных с ароматическими

<sup>52</sup> Heller, Über Isatin, Isatyd, Dioxindol und Indophenin, Stuttgart, 1931.

<sup>53</sup> Steinkopf, Hanske, Ann. 541, 238 (1939).

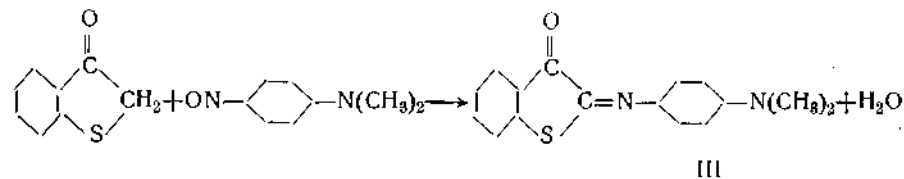
<sup>54</sup> FIAT 1313 II,

<sup>55</sup> Ciba, герм. пат. 226244.

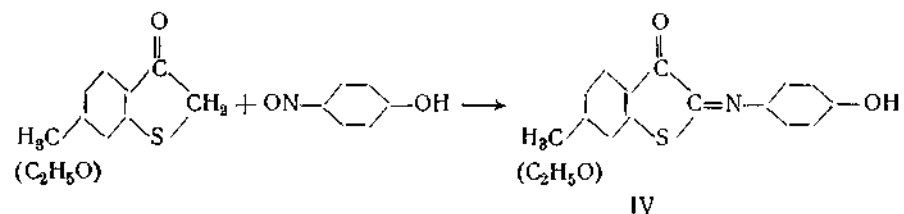
<sup>56</sup> JCS 404 (1942); 893, 910 (1945).

<sup>57</sup> Ciba, англ. пат. 214864.

нитрозосоединениями; этот метод нашел практическое применение при получении тиоиндигоидных красителей из производных тио-нафтенхинонарила в качестве промежуточных продуктов. Так реакция между тиоиндоксидом и *p*-нитрозодиметиланилином протекает быстро с образованием соединения III: <sup>58</sup>



Такие анилы применяются как красители для ацетилцеллюлозы; <sup>59</sup> при конденсации 6-метил- или 6-этокситиоиндоксила с *p*-нитрозофенолом получается соединение IV и его *o*-метилловый эфир; оба они желтые красители для ацетилцеллюлозы.



Описаны селеновые аналоги тиоиндоксила и тиоиндигоидных красителей; селеноиндоксил получается циклизацией *o*-карбокситефенилселеногликолевой кислоты с укусным ангидридом.

### ТИОИНДОКСИД И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

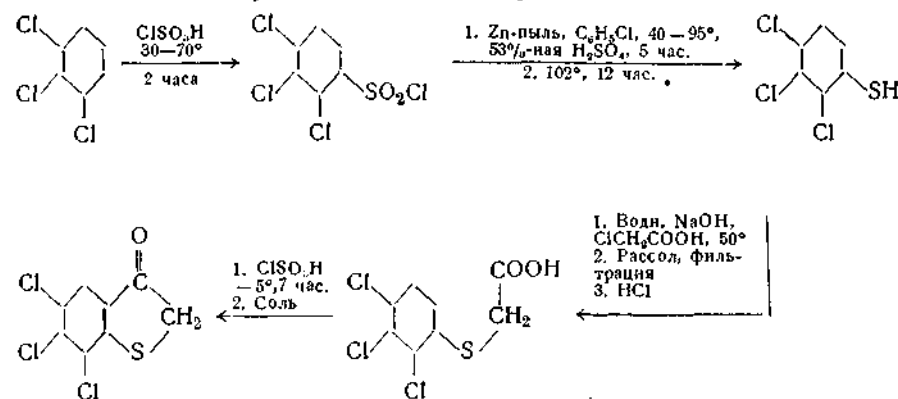
О получении тиоиндоксила — промежуточного продукта для Тиоиндого будет сообщено в дальнейшем, здесь же приводятся методы получения производных тиоиндоксила, так как они являются важными полупродуктами для описанных ниже красящих веществ. Как и для получения производных индоксила, существуют два основных способа получения производных тиоиндоксила: циклизация 1) арилтиогликолевой кислоты и 2) *o*-карбоксиярилтиогликолевой кислоты. В то время как из фенилтиогликолевой кислоты нельзя получить тиоиндоксил с хорошим выходом, этот метод можно с успехом применить для получения замещенных тиоиндоксидов. Так, например, 5,6,7-трихлортиоиндоксил получается из 1,2,3-трихлорбензола, как показано на схеме 5.

<sup>58</sup> BASF, англ. пат. 17498/1908; P u m m e r e t, Ber. 43, 1370 (1910).

<sup>59</sup> Navas and du Pont, ам. пат. 2127483—4.

### СХЕМА 5

#### Получение 5,6,7-трихлортиоиндоксила



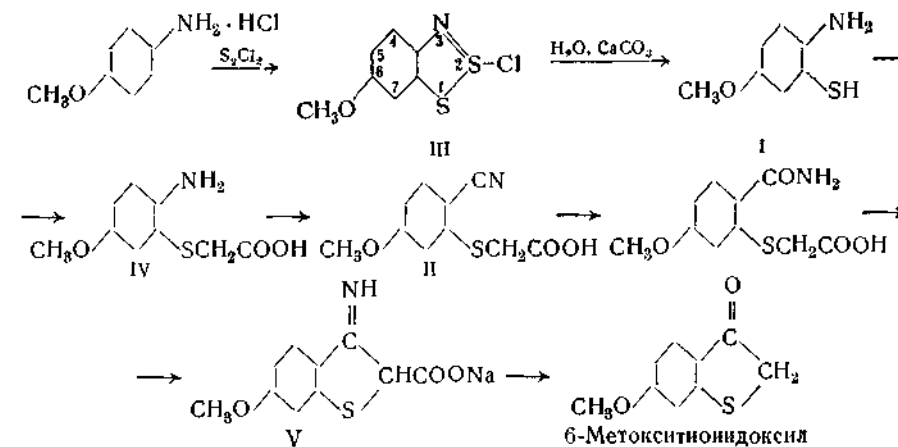
5,6,7-Трихлортиоиндоксил

Тиофенолы, подвергаемые превращению в арилтиогликолевые кислоты, могут быть получены диазотированием соответствующих аминов, нагреванием с дисульфидом натрия и восстановлением диарилдисульфида железом и кислотой.

Второй путь, приводящий к тиоиндоксиду, показан на схеме 6 на примере получения 6-метокситиоиндоксила из *p*-анидина; <sup>60</sup> по реакции Герца получают производное *o*-аминотиофенола (I) и переводят его в тиоиндоксил через нитрил (II). Реакция Герца

### СХЕМА 6

#### Получение 6-метокситиоиндоксила

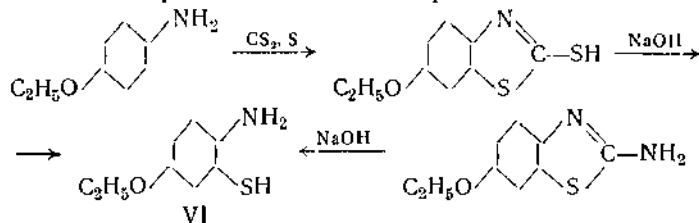


<sup>60</sup> BIOS 1156.

(Cassella, 1914)<sup>61</sup> имеет большое значение как метод получения *o*-аминотиофенолов, которые являются ценными продуктами не только для тиоиндигоидных красителей, но и для серусодержащих красителей известного строения.<sup>62</sup> Для получения 6-метокситиоиндоксила смесь хлоргидрата *n*-анизидина (224 ч.), хлористой серы (400 ч.) и хлорбензола (1120 ч.) нагревают при 93° в течение 2 часов, охлаждают и фильтруют. Полученный продукт (хлористый 6-метоксибензо-1,3-тиаза-2-тионий; III) очищают от хлорбензола нагреванием при 70° в вакууме и гидролизуют до тиола (I) размешиванием с водой (1000 ч.), льдом (5000 ч.) и мелом (205 ч.) в течение 10 часов при 5°. Добавляют хлоруксусную кислоту (160 ч.), 26,8%-ный раствор едкого натра (680 ч.) и цинковую пыль (56 ч.) и доводят объем до 5000 л водой и льдом; при этом поддерживают температуру на уровне 10° и затем медленно повышают ее до 25°. Перемешивание ведут до завершения конденсации, после чего щелочной раствор тиогликолевой кислоты (IV) фильтруют и фильтрат диазотируют обычным способом нитритом с соляной кислотой. Раствор диазония выливают в раствор, содержащий однохлористую медь, хлористый натрий и немного хлората натрия, цианистый натрий и бикарбонат при 11°. Для перевода нитрила (II) в кетимин (V) медь осаждают раствором тетрасульфида натрия, добавляют концентрированный раствор едкого натра до получения 3%-ного раствора и хлористый натрий до получения 15%-ного раствора и нагревают при 60° в течение 4 часов. Образовавшийся продукт (V) высаливают, фильтруют, растворяют в растворе углекислого натрия и фильтруют для удаления сернистой меди. Фильтрат подкисляют серной кислотой и нагревают до 70°. По охлаждении до 20° тиоиндоксил выпадает с 55%-ным выходом, считая на *n*-анизидин.

*o*-Аминотиофенолы могут быть получены обработкой арилтио мочевины галоидом с расщеплением тиазолового кольца образовавшегося 2-аминобензтиазола щелочью.<sup>63</sup>

Был получен также и 2-амино-5-этокситиофенол (VI)<sup>64</sup> по методу, открытому Гофманном<sup>65</sup> в 1887 г. и заключающемуся в щелочной плавке 2-меркаптобензтиазола при 180—185°



<sup>61</sup> Герм. пат. 360690; ам. пат. 1243170; см. также Nixon, Sauwenberg, JACS 52, 2118, 2125 (1930).

<sup>62</sup> См. гл. XXV и XXXVI.

<sup>63</sup> ICI, англ. пат. 361306.

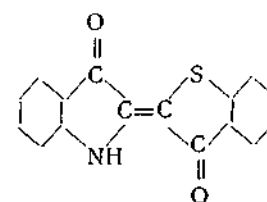
<sup>64</sup> du Pont, англ. пат. 423869.

<sup>65</sup> Hofmann, Ber. 20, 1788 (1887).

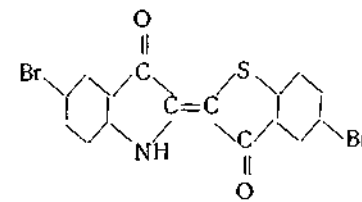
Сам 2-меркаптобензтиазол широко применяется как ускоритель вулканизации резины; как он, так и его замещенные в ядре производные получают нагреванием ариламинов с сероуглеродом и серой в автоклаве при 200°.

### ПРОИЗВОДНЫЕ 2-ИНДОЛ-2'-ТИОФТАЕНИДИГО

Красители этого класса называются также полуттиоиндигоидами. Циба фиолетовый А (Энги, 1906), полученный конденсацией изатин- $\alpha$ -анилида с тиоиндоксидом, больше не применяется, но 5,5'-дибромсоединение — Циба фиолетовый 3В (Сб; CI 1221) и 5,7,5'-трибромсоединение Циба фиолетовый В (Сб; CI 1222) представляют большую ценность.

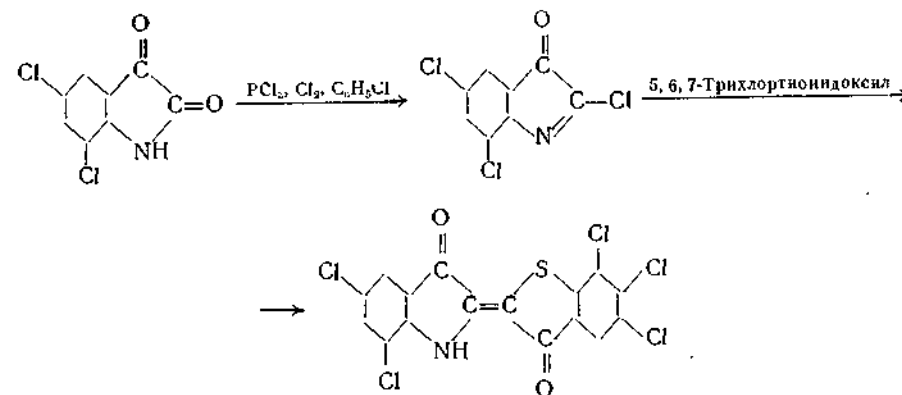


Циба фиолетовый А



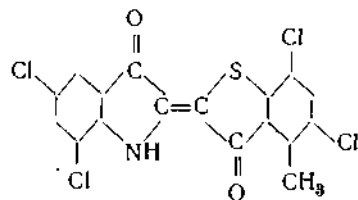
Циба фиолетовый 3В

Монобромсоединение, Циба серый G (CI 1220) красит хлопок в синий цвет, который переходит в прочно-серый, после мыловки и обработки кальцинированной содой. Пентахлорпроизводное, Индантревный фиолетовый ВВФ для печати (IG) прочен к свету и успешно применяется для печати; он получается конденсацией хлорида 5,7-дихлоризатина с 5,6,7-трихлортиоиндоксидом обычным методом, применяемым к красителям этого типа (2,2'-индигоидам).

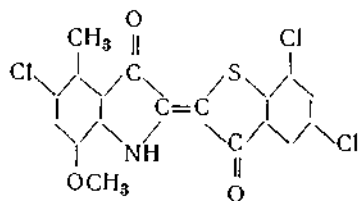


Индантревный фиолетовый  
ВВФ для печати

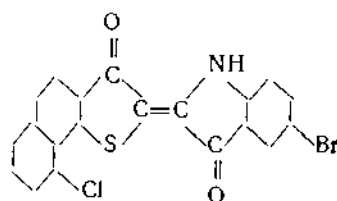
Изатинхлорид получается добавлением изатина (1 моль) к треххлористому фосфору (1,3 моля) и хлору (1,34 моля) в хлорбензоле и нагреванием до 125° в течение 1 часа. Этот раствор охлаждают до 100° и добавляют к раствору тиоиндоксила (1 моль) в хлорбензоле при 65°. Смесь охлаждают до 45° (один час); выпавший краситель отфильтровывают и промывают хлорбензолом; растворитель удаляют перегонкой с паром. Краситель фильтруют, сушат, растворяют в 95%-ной серной кислоте и переосаждают выливанием в воду. Краситель снова отфильтровывают, отмывают от кислоты и устанавливают на тип.<sup>60,66</sup> Аналогично получают и Алголевый фиолетовый BBN, который обладает хорошими прочностями ко всем воздействиям. 6-Хлор-4-метилтиоиндоксил, аналог Алголевого фиолетового BBN, — Кубовый фиолетовый RR, не применяется как таковой, но превращается в Индигозолевый фиолетовый IRR.<sup>33</sup> Индантреновый синий В для печати (IG 1930) является продуктом конденсации хлорида 5-хлор-7-метокси-4-метилизатина с 5,7-дихлортиоиндоксидом.<sup>60</sup> Алголевый коричневый 3R (ST 1338) (прочность к свету 4, к кипячению с содой 2—3) является продуктом бромирования 2-индол-2'-(6'-амино)-тиоиндигоидно. Индантреновый черный BL для печати (IG 1931) получается конденсацией 9-хлор-(6',7')-бензотиоиндоксила с хлоридом 5-бромизатина; циклизация 8-хлор-1-нафтилтиогликолевой кислоты под действием треххлористого фосфора и хлористого алюминия в хлорбензольном растворе дает приведенный выше полупродукт.



Алголевый фиолетовый BBN



Индантреновый синий В для печати

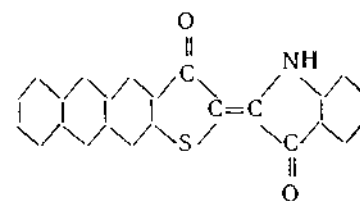


Индантреновый черный BL для печати

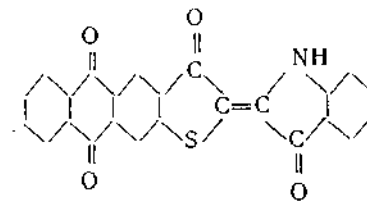
меня хлорид 5,7-дибромизатина — Индантреновый черный F для печати. Индантреновый черный BL для печати, подвешенный небольшим количеством Индантренового золотисто-желтого RK и Индантреновым темно-коричневым 5R, выпускается в продажу под названием Индантреновый черный TL для печати.<sup>60</sup>

Майер (Сb) описал ряд смешанных полуттиоиндигоидных красителей, приготовленных конденсацией изатин- $\alpha$ -анилида с антраценовыми и антрахиноновыми аналогами тиоиндоксила. Примером может служить Цибановый зеленый GC (Майер и Вюрцлер, 1923). Антрахиноновый аналог (I) является голубым красителем.

Все эти красители являются 2,3-замещенными производными антрацена, но описаны также красно-коричневые, фиолетовые и черные красители, полученные из 1,2- и 2,1-соединений.



Цибановый зеленый GC



I

Фирмой Сiba описано замещение тиоиндоксила в положениях 5 и 6. Для получения несимметричных красителей с широкой гаммой цветов проводят конденсацию 5-хлор-6-метил-, 6-хлор-5-метил- и 5,6-дигалоидотиоиндоксила с соответствующими промежуточными продуктами.<sup>67</sup> Фирма IG также получает несимметричные красители с большим количеством заместителей, для чего исходит, например, из 7-бром-5-метокси-4,6-диметилизатина. По данным фирмы IG цвет фиолетового красителя II на шерсти не изменяется при обрызгивании водой.<sup>68</sup> Введение нафталинового ядра в молекулу таких красителей часто приводит к образованию красителей оливкового, коричневого и зеленого цвета. Соединение III красит хлопок в оливково-зеленый цвет с прочностью к свету 7, и такие красители с успехом применяются для печати.<sup>69</sup> Метоксильная группа может находиться в нафталиновом ядре; так, например, при конденсации 6-метокси-2,1-нафтилизатина с 6,7-бензотиоиндоксидом получается зеленовато-оливковый краситель;<sup>70</sup> метоксильная группа может

<sup>67</sup> Сiba, англ. пат. 372640; 380020; 389350.

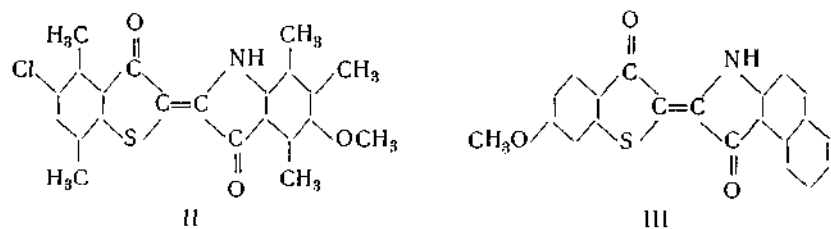
<sup>68</sup> IG, англ. пат. 396636.

<sup>69</sup> IG, англ. пат. 383543.

<sup>70</sup> IG, англ. пат. 380902.

Применяя в этой конденсации изатинхлорид вместо хлорида 5-бромизатина, получают Индантреновый черный BGL для печати, а при-

находиться также и в нафталиновом ядре ближе к нафтотиофеновой группировке.<sup>71</sup>



### ПРОИЗВОДНЫЕ 2,2'-БИС-ТИОНАФТЕНИНДИГО

Открытие Фридлендером (1905)<sup>72</sup> Тиоиндиго красного В (CI 1207), серусодержащего аналога индиго, явилось очень важной ступенью в истории индигоидных красителей, так как привело к синтезу большого числа его производных и аналогов,<sup>60,66</sup> которые широко применяются в крашении и печати. Некоторые из них используются как растворимые кубовые красители (Индигозоли), потому что дают яркие приятные тона в печати и легче переводятся в индигозоли по старому методу, чем антрахиноновые кубовые красители.<sup>33</sup>

В то время как Индиго может быть получено из фенилглицина или его *o*-карбоновой кислоты, Тиоиндиго можно приготовить только из *o*-карбокситиоиндиголевой кислоты (I), синтез которой, исходя из антралиновой кислоты, приведен в схеме 7.<sup>73</sup>

Циклизация соединения I в тиоиндоксильную кислоту проходит значительно легче, чем циклизация индоксильной кислоты; декарбоксилирование проходит легко в обоих случаях.

Тиоиндоксил кристаллизуется из воды в иглах с т. пл. 71° и очень напоминает  $\alpha$ -нафтол по запаху и общим свойствам. В процессе, применяемом IG для получения Тиоиндиго, соединение I (106 ч. в виде 50%-ной пасты) добавляют при 80° к раствору едкого натра (225 ч.) в воде (50 ч.), температуру медленно повышают до 190° и ведут плавку при этой температуре в течение 4 часов. Охлажденный плав выщелачивают водой, щелочность снижают до 4% добавлением серной кислоты и окисляют тиоиндоксил в Тиоиндиго, нагревая раствор с серным цветом (98 ч.), замешанным в пасту с Монопольным ярким маслом при 90° в течение 1 часа. При хорошем качестве соединения I, что имеет решающее значение, выход Тиоиндиго достигает 78%.<sup>66</sup> Интересной особенностью в синтезах тиоиндигоидов является применение серы или тетрасульфида натрия для окисления тиоиндоксила и его производных.

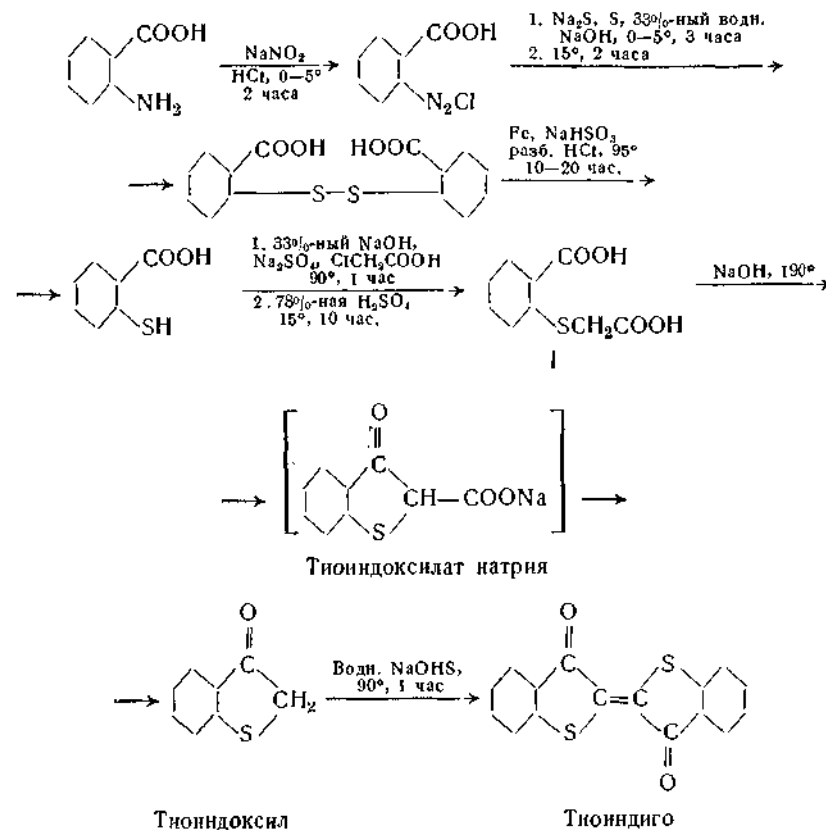
<sup>71</sup> IG, англ. пат. 383662.

<sup>72</sup> Ber. 39, 1060 (1906).

<sup>73</sup> Подробное описание синтеза через тиосалициловую кислоту см. Аллен, Маккей, Синтезы органических препаратов 2; см. также BIOS 986.

### СХЕМА 7

#### Получение Тиоиндиго

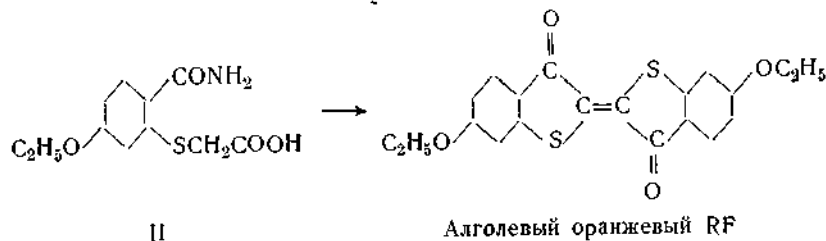


Тиоиндиго (Циба розовый В; Гелиндоновый красный ВВ; Алголевый красный 5В) может образовывать куб как с сернистым натрием, так и с щелочным раствором гидросульфита; он дает ровные прочные окраски — от светло-розового до синевато-красного цвета, но более темные цвета не особенно приятны. Прежде Тиоиндиго употреблялось для крашения в розовые и красные тона тентов и других тканей, от которых требуется большая прочность к свето-погоде, но теперь этот краситель больше не применяется. Молекула Тиоиндиго отличается большой устойчивостью, например к сильным окислителям, но Тиоиндиго легче восстанавливается до лейкопроизводного, чем Индиго. Лейкосоединение более устойчиво, чем Белое индиго, не так легко окисляется в исходный краситель и может быть выделено в виде светло-желтых кристаллов, плохо растворяющихся в воде.

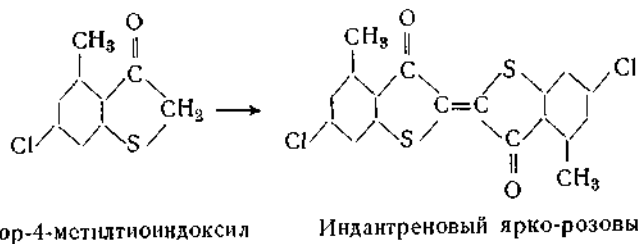
Прочность Тиоиндиго красного к свету равна 5—6, к хлору 4—5; прочность к кипячению со щелочью мала (2).

**Производные Тиоиндиго.** С введением заместителей в молекулу тиоиндигоидных красителей их цвет меняется еще сильнее, чем цвет Индиго. Так, 5,5'-дибромпроизводное окрашено в цвет бордо (Циба бордо В; CI 1208) Алкил-, amino-, метокси- и тиоэфирные производные сильно отличаются по цвету. Когда заместители находятся в *para*-положении к атому серы, цвет Тиоиндиго переходит в красный, фиолетовый и более глубокие оттенки; когда же заместители стоят в *para*-положении к карбонильной группе, получают оранжевые, оранжево-коричневые или розовые красители.

Алголевый оранжевый RF — 6,6'-дизтоксипроизводное Тиоиндиго получается обработкой соединения II сначала едким натром и едким кали при 110—145°, а затем серным цветом при 95—100°.

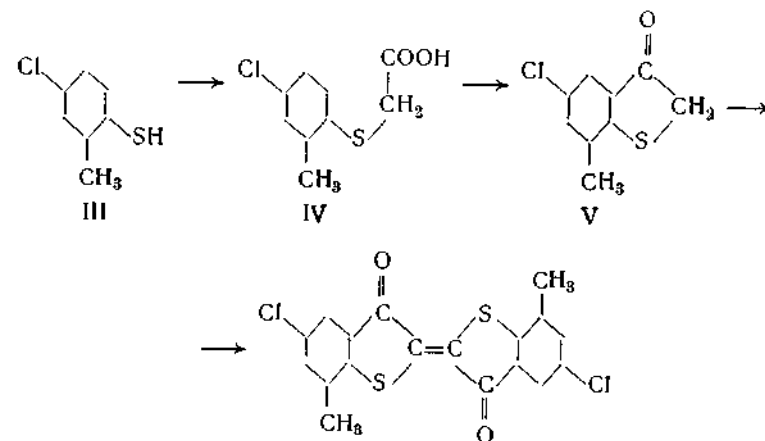


Амид II получается из *n*-фенетидин-3-сульфокислоты через нитрил и сульфилхлорид.<sup>23</sup> При дибромировании Алголевого оранжевого RF получается Алголевый алый GGR (ST 1352). Важным представителем этой группы является Индантреновый ярко-розовый R, яркий краситель приятного цвета с хорошими прочностями на хлопке (к свету 5 и 4—5 к другим воздействиям). 6-Хлор-4-метилтиоиндоксил окисляется в краситель при нагревании с водным раствором едкого натра и тетрасульфидом натрия при 85°.<sup>66</sup>

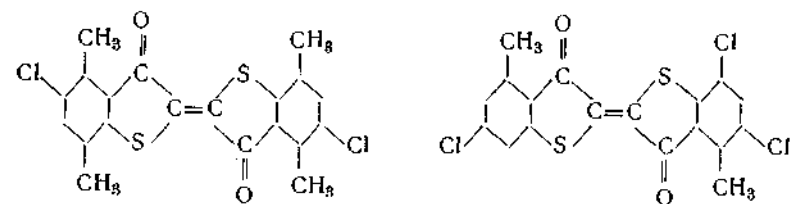


Промежуточный 6-хлор-4-метилтиоиндоксил готовится из *o*-толуидина по реакции Герца, описанной для 6-метокситиоиндоксила; при действии хлористой серы на *o*-толуидин происходит хлорирование ядра (в *para*-положении к атому азота) с одновременной циклизацией в хлористый бензтиазатионий. Алголевый розовый В (ST 1353) является бромированным аналогом Индантренового ярко-розового R.

Индантреновый красно-фиолетовый RH довольно широко применяется несмотря на то, что уступает кубовым антрахиноновым красителям по светопрочности и по прочности к кипячению в щелочи (светопрочность 5). Он получается циклизацией тиогликолевой кислоты (IV) в тиоиндоксил (V) с помощью хлорсульфоновой кислоты при —5° и окислением соединения V бромом в хлорсульфоновой кислоте при той же температуре, поддерживаемой твердой двуокисью углерода.



Индантреновый красно-фиолетовый RH



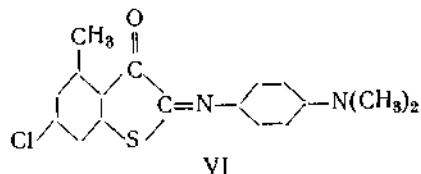
Индантреновый красно-фиолетовый RRN

Индантреновый ярко-розовый 3B

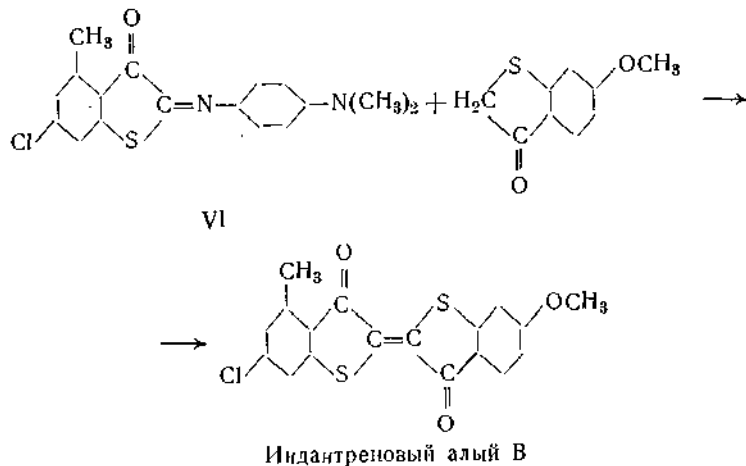
Тиофенол III, требующийся для превращения в соединение IV, может быть получен из *m*-хлортолуола через сульфилхлорид или из 5-хлор-*o*-толуидина (Основание прочно-красного TR) через соль диазония и дисульфид. Последний метод применялся фирмой IG после 1940.<sup>54</sup> Согласно CI 1212 Дуриндоновый красный 3B (BDC) и Тиоиндиго красное 3B (K) имеют строение 5,5'-дихлор-6,6'-диметилтиоиндиго, и то же строение приписано Индантреновому красно-фиолетовому RH. Индантреновый красно-фиолетовый RRN (прочность: к свету 5, к хлору 5, к другим воздействиям 4) получается из монохлор-*n*-ксилола через сульфилхлорид и тиофенол.



Алголевый фиолетовый RR (ST 1351), 5,5'-дихлор-7,7'-диметокси-4,4'-диметилтиоиндиго, прочен к хлору (4—5), но лишь умеренно прочен к свету (4). Индантреновый розовый FFB для печати (6,6'-дихлор-4-метилтиоиндиго) и Индантреновый ярко-розовый ЗВ являются несимметричными производными Тиоиндиго, которые получены взаимодействием соответствующих пар тиоиндоксильных производных.<sup>60</sup>

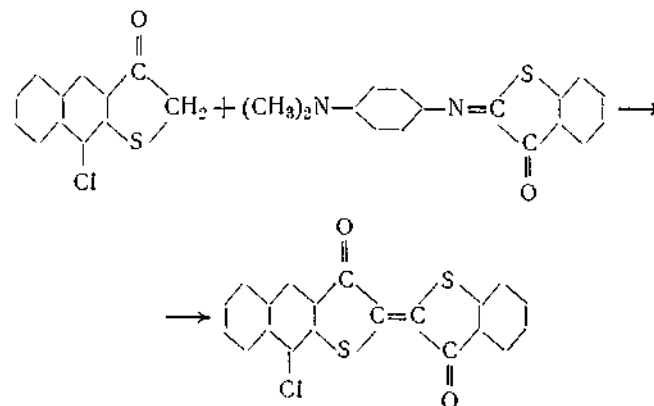


Так при действии *n*-нитрозодиметиланилина в водном растворе на 6-хлор-4-метилтиоиндоксил в слабо-щелочных условиях при 25° в течение 24 часов получается анил VI, который нагревают с 5,7-дихлор-4-метилтиоиндоксидом в хлорбензольном растворе при 150° в течение 2 часов; при охлаждении выделяется Индантреновый ярко-розовый ЗВ.<sup>60,74</sup> Широко распространенный краситель, Индантреновый алый В, очень прочный ко всем воздействиям (к свету 6, к хлору 5, к кипячению со щелочью 3—4) является несимметричным тиоиндигоидным красителем с алоксильной группой в молекуле.



Индантреновый пурпурный R для печати получается конденсацией 5,6-бенз-7-хлортиоиндоксила (образующегося при циклизации хлорангидрида 1-хлор-2-нафтилтиогликолевой кислоты в присутствии  $AlCl_3$ ) с *n*-диметиламиноанилом тиоиндоксила в кипящем хлорбензоле.

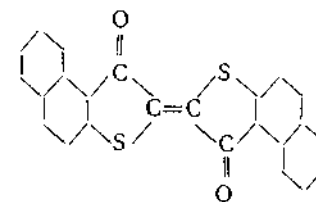
<sup>74</sup> См. также IG, англ. пат. 355661—2; 357593; 359426.



Индантреновый пурпурный R для печати

Кубовый коричневый IVD является примером другого красителя этого типа, который не применяется как кубовый краситель, а переводится в растворимое производное — Индигозолевый или Антразолевый коричневый IVD.<sup>33</sup> Установлено, что эти несимметричные красители дают более ценные и более светопрочные окраски, чем аналогичные симметрично построенные красители.<sup>75</sup>

7,7'-Диаминотиоиндиго, поступавшее одно время в продажу под названием Индантреновый серый 6В (CI 1213), отличается превосходной прочностью к свету (7), но малой прочностью к хлору (1—2). Среди тиоиндигоидных красителей, применяемых для крашения хлопка, имеется краситель, обладающий превосходными прочностями ко всем воздействиям. Это Индантреновый коричневый RRD, представляющий ценность как краситель для печати и для превращения в соответствующий индигозоль.

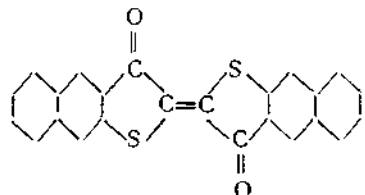


Индантреновый коричневый RRD

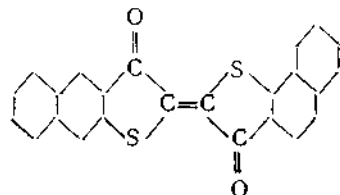
Этот нафталиновый аналог Тиоиндиго красного получают циклизацией β-нафтилтиогликолевой кислоты в бензтиоиндоксил (2,1-нафти-тиоиндоксил) с помощью треххлористого фосфора и хлористого алюминия в хлорбензольном растворе и окислением тиоиндоксила в щелочном растворе с помощью сульфата меди и кислорода воздуха при 80°. Имеются указания, что более чистые оттенки

<sup>75</sup> IG, англ. пат. 441548.

получаются при циклизации хлорангидрида β-нафтилтиогликолевой кислоты с хлористым алюминием с последующим восстановлением и окислением.<sup>76</sup> Описаны и другие тиоиндигоиды, производные нафталина. Линейный аналог Индантренового коричневого RRD — соединение VII — является голубовато-зеленым красителем; несимметричное производное (VIII) темно-синего цвета.



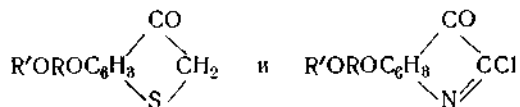
VII



VIII

Аналогичное линейное производное антрацена зеленого цвета, а угловое — коричневое. Соответствующие производные антрахинона — серо-синего и коричневатого-серого цвета.

Существует обширная патентная литература по производным Тиоиндиго. Красители 2,2'-тиоиндигоидного ряда, полученные окислением 6-галогидо-4-этилтиоиндоксила или конденсацией его с реакционноспособным 2-производным соответствующего 4-метилпроизводного, красят в яркие желто-красные цвета.<sup>77</sup> Ряд красителей, красящих в ценные мягкие тона, получается из хлоралкоксиметилтиоиндоксила, сконденсированного с реакционноспособным 2-производным тиоиндоксидов,<sup>78</sup> а красители с превосходной кроющей способностью и светопрочностью образуются при конденсации дигалогидоалкилтиоиндоксила с обычными компонентами индигоидных красителей; для этой цели можно использовать моногалогидотиоиндоксил и полученные красители подвергать последующей обработке галондирующим агентом. При конденсации 5,8-дихлорнафттиоиндоксила с *n*-диметиламиноанилом тионафтенхинона и иными компонентами получается ряд коричневых, серых, бордо-красных и темно-синих красителей.<sup>79</sup> Описано получение фторсодержащих тиоиндигоидных красителей окислением фтортиоиндоксидов или конденсацией их с соответствующими компонентами.<sup>80</sup> Получен ряд алкокситиоиндигоидов и тионафтениндол-индигоидов из реакционноспособных производных тиоиндоксила и изатина общей формулы:



<sup>76</sup> du Pont, ам. пат. 2158032.

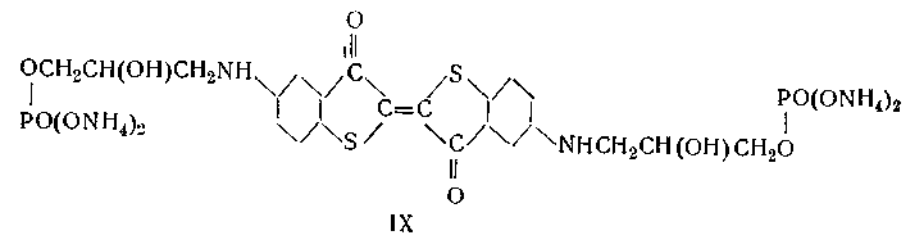
<sup>77</sup> IG, англ. пат. 442167.

<sup>78</sup> IG, англ. пат. 442185.

<sup>79</sup> Ciba, англ. пат. 467447; 607608; ам. пат. 2453225.

<sup>80</sup> IG, франц. пат. 803813; см. du Pont, ам. пат. 2061186; 2061200.

Эти красители отличаются хорошей растворимостью в органических растворителях и поэтому могут быть использованы для крашения ацетатного шелка и подвешивания лаков.<sup>62</sup> Описан ряд индигоидных и тиоиндигоидных красителей (например, IX), пригодных для крашения ацетилцеллюлозы.<sup>46</sup>



IX

Для приготовления фиолетовых и коричневых красителей 6-хлор-5-метилтиоиндоксил, полученный из 2-хлортолуол-4-сульфонилхлорида, конденсируют с изатином или тиоизатином, или их α-анилами.<sup>81</sup> 6,7-Фталоилтиоиндоксил окисляется в коричневый краситель, а при конденсации с α-хлоризатином или α-анилом тиоизатина образуются серые, оливковые, или коричневые красители.<sup>82</sup> Тиоиндиго-7,7'-дикарбоновая кислота и ее 4,4'-дихлорпроизводное синтезируют из дихлорангидридов 2-карбоксиарилтиогликолевых кислот,<sup>83</sup> и остатки Тиоиндиго или тионафтениндиго соединяют через карбоксильную группу с одним или двумя остатками аминокантрахинона. Таким путем получают ряд красителей от оранжевого до черного цвета.<sup>84</sup> При конденсации 8-галогид-1,2-нафттиоиндоксила с реакционноспособными 2'-производными 2,1-нафттиоиндоксила получают красители, дающие черновато-коричневые тона, которые иным путем могут быть получены только смешением кубовых красителей.<sup>85</sup>

Новый метод синтеза тиоиндигоидных производных, применимый к нафталиновому ряду, заключается в осернении α- или β-нафтилметилкетона серой при 230—260°<sup>86</sup> или хлористой серой.<sup>87</sup> α-Соединение дает коричневый краситель, идентичный Индантреновому коричневому RRD, полученному циклизацией α-нафтилтиогликолевой кислоты. При сплавлении ацетофенона с серой получают только следы Тиоиндиго красного.<sup>88</sup> Плавка 3-ацетилпирена с серой дает бис-4,3-пирентиофениндиго — фиолетово-коричневый краситель,<sup>89</sup> но фирма IG, которая получила тот же краситель

<sup>81</sup> Ciba, англ. пат. 372640.

<sup>82</sup> IG, англ. пат. 361406.

<sup>83</sup> IG, англ. пат. 360349.

<sup>84</sup> IG, англ. пат. 354716.

<sup>85</sup> Ciba, англ. пат. 466638.

<sup>86</sup> Dziejowski и сотр., Bull. acad. Polonais A198 (1930).

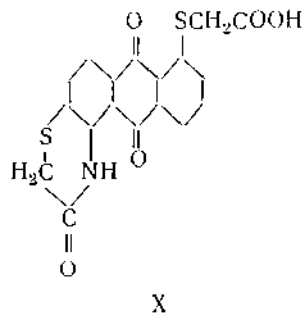
<sup>87</sup> IG, англ. пат. 371459.

<sup>88</sup> Jeziarski, Roczniki Chem. 14, 216 (1934).

<sup>89</sup> Dziejowski, Sternbach, Roczniki Chem. 17, 101 (1937).

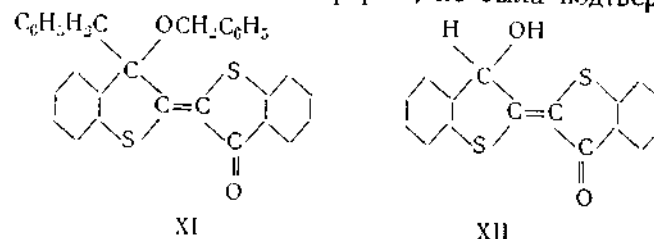
обычным методом из тиоиндоксилпроизводного, утверждает, что он красит хлопок в интенсивный синий цвет.<sup>90</sup>

Способ получения растворимого красителя, который можно перевести в нерастворимое соединение на волокне,<sup>91</sup> заключающийся во введении остатка *o*-аминотиогликолевой кислоты, был применен к тиоиндигоидам; промежуточный продукт (X) может быть превращен в *бис*-антрахионтиоиндигоидное соединение. Кетотиазиновые кольца можно разомкнуть, полученный продукт нанести на волокно как кислотный краситель и затем осадить его в волокне. Краситель, полученный из полупродукта X, красит в чистый коричневый цвет.<sup>92</sup>



Ряд вопросов химии лейкосоединений тиоиндигоидных красителей до сих пор еще не решен.<sup>93</sup> Стабильные лейкопроизводные, в частности 6,6'-дихлор-4,4'-диметилтиоиндиго и 2,1,2',1'-нафтиоиндиго, могут быть получены восстановлением гипосульфитом в щелочной среде.<sup>94</sup> Фирма IG отметила, что при восстановлении тиоиндигоидных красителей, замещенных в положения 4 и 6, гипосульфитом в присутствии небольшого количества щелочи, получают лейкосоединения, более устойчивые к действию воздуха, чем «нормальное» лейкосоединение, и менее растворимые в щелочи. Стабильная форма может быть также получена восстановлением в присутствии спирта или каталитическим восстановлением.<sup>95</sup> Эти продукты пригодны для изготовления печатных паст, особенно при смешении с такими агентами, придающими растворимость, как бензилсульфаниловая кислота.<sup>96</sup> В чем заключается различие между стабильной и нормальной формой таких лейкосоединений, до сих пор еще не объяснено, но обе эти формы, по-видимому, образуют нор-

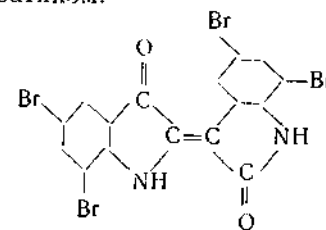
мальные сернокислотные эфиры с такими соединениями, как хлорсульфоновая кислота.<sup>97</sup> Проводя бензилирование лейкотиоиндиго Чиликин<sup>98</sup> получил дибензильное производное, которое, судя по его реакциям, должно иметь строение XI. Он сделал вывод, что лейкотиоиндиго является смесью соединения со строением XII и нормальной лейкоформы; однако идентичность соединения XII и запатентованной «стабильной» лейкоформы, не была подтверждена.



### ПРОИЗВОДНЫЕ 2,3'-БИС-ИНДОЛИНДИГО

Индирубин (CI 1204), изомер индиго, содержащийся в небольшом количестве в природном индиго, не представляет практической ценности. При крашении из обычного щелочного гидросульфитного куба, он, по-видимому, частично изомеризуется в индиго. Его наличие в природном индиго объясняется частичным окислением индоксила в изатин; конденсация индоксила с изатином проходит несимметрично и поэтому приводит к образованию индирубина, а не индиго. При бромировании индирубина в горячем нитробензоле получается тетрабромсоединение, Цива гелиотроповый В (CI 1205) — это ценный, хотя и умеренно прочный краситель.

Он может быть получен также конденсацией 5,7-диброминдоксила с 5,7-дибромизатином.



Цива гелиотроповый В

### ПРОИЗВОДНЫЕ 3-ИНДОЛ-2'-ТИОНАФТЕНИНДИГО

К этому классу красителей, называемых также гемитиоиндирубиновыми или классом Тиоиндиго алого относятся некоторые технические ценные красители. Конденсация изатина и тиоиндоксила

<sup>90</sup> Англ. пат. 459891.

<sup>91</sup> См. гл. XXIX.

<sup>92</sup> ICI, англ. пат. 398161; 398162.

<sup>93</sup> Rodd, Piggoit, Annual Repts. Chem. Soc. London 18, 99 (1933).

<sup>94</sup> du Pont, ам. пат. 2136427.

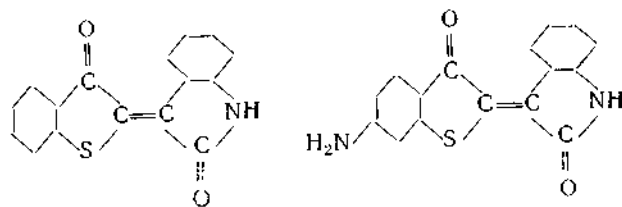
<sup>95</sup> IG, англ. пат. 334878; 334919; 338104; 395183.

<sup>96</sup> IG, англ. пат. 389915.

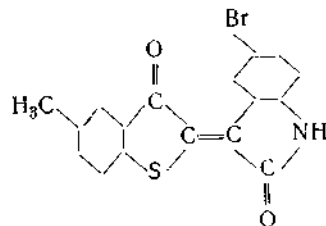
<sup>97</sup> IG, франц. пат. 753511.

<sup>98</sup> Ber. 65, 1651 (1932).

в содовом растворе дает Тиоиндиго алое R (Альбрехт, 1905, CI 1225) (Дуриндоновый алый R, ICI) умеренной прочности, который употребляется в крашении и ситцепечатании. Заменяя в этой реакции изатин его 5,7-дибромпроизводным, получают Тиоиндиго алое G (Циба красный G; CI 1226), который красит в желтовато-красный цвет. Новый краситель IG, еще не выпущенный в продажу, Гелиндоновый красный FR, обладает очень хорошими прочностями ко всем воздействиям.<sup>99</sup>

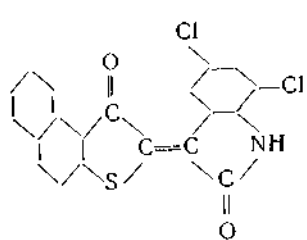
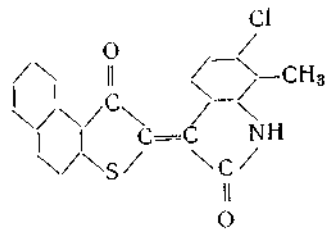


Тиоиндиго алое R



Гелиндоновый красный FR

При конденсации 6-аминотиоиндоксила с изатином и последующем трибромировании образующегося соединения (I) получается краситель Гелиндоновый коричневый G (CI), красящий хлопок, шерсть, шелк в коричневый цвет умеренной прочности. Конденсация нитро- или аминоизатина с 6-аминотиоиндоксидом дает Алголевый коричневый 5R (ST 1341) с прочностью к свету 4 и к хлору — 3—4.

Индантреновый коричневый R  
для печатиИндантреновый коричневый 3R  
для печати

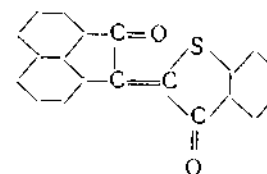
Индантреновый коричневый R и 3R для печати (IG, 1930) готовятся конденсацией 4,5-бензтиоиндоксила с соответствующим изатином.<sup>100</sup>

Фирма Ciba<sup>101</sup> описала гемитиоиндирубины, полученные конденсацией 2,1-нафттиоиндоксила или его производных с 6-бром-7-метилизатином.

### РАЗНЫЕ КРАСИТЕЛИ ИЗ ИНДОКСИЛА, ТИОИНДОКСИЛА И ИЗАТИНА

Последняя группа разных индигоидных красителей, выделяемая в классификации, включает большое число красителей, в молекуле которых индоксил, тиоиндоксил или изатин сконденсирован с различными компонентами. Получение этих красителей основано на способности индоксила и тиоиндоксила легко вступать в реакцию с соединениями, в молекуле которых имеется карбонильная группа, а изатин, его хлорид и анил — с соединениями, содержащими в молекуле активную метиленовую группу.

Первым красителем (1907) этого класса, имевшим промышленное значение, был Циба алый G (Гроб, 1907; CI 1228) (Алголевый алый GG; Гелиндоновый алый GG), полученный нагреванием тиоиндоксила и аценафтенхинона в присутствии карбоната натрия или едкого натра в разбавленном водном или спиртовом растворе примерно при 90°; при обработке красителя гипохлоритом натрия (0,5—1%-ным раствором) при 90° в течение часа получают более яркие оттенки.<sup>66,102</sup>



Циба алый G

Он представлял интерес не только как прочный и хороший краситель для хлопка, шерсти и шелка, но и потому, что давал возможность использовать не представлявший в то время ценности углеводород каменноугольной смолы — аценафтен. Циба алый G ценится и сейчас за выдающуюся яркость цвета, особенно пригодную для печати. При монобромировании в нитробензольном растворе атом брома вступает в нафталиновое ядро и получается Циба красный R (CI 1229). Конденсацией 6-аминотиоиндоксила с аценафтенхиноном и последующим трибромированием получают краситель

<sup>100</sup> В BIOS 983 оба красителя считаются 2,2'-производными.

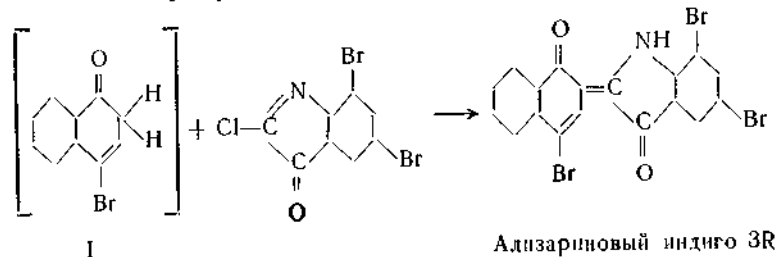
<sup>101</sup> Ciba, англ. пат. 541097.

<sup>102</sup> Ciba, герм. пат. 205377; 210813; 211696; 226244.

Циба оранжевый G (CI 1230), который красит в чистый ярко-оранжевый цвет с хорошими прочностями.

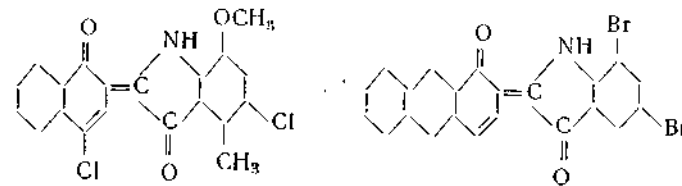
Фридендер нашел, что индигоидные красители могут быть приготовлены конденсацией изатин-2-хлорида или -2-анила с нафтолами и антролами.<sup>103</sup> Таким методом из  $\alpha$ -нафтола получают два соединения примерно в равных количествах, но только одно из них, продукт конденсации в положении 2, обладает индигоидной структурой с цепью  $-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$ . При взаимодействии изотинхлорида

или анила с нафтолами и антролами, при которой конденсация протекает исключительно в смежном положении, может быть получен ряд кубовых красителей. Так при взаимодействии 4-бром-1-нафтола, который, как предполагают, реагирует в кетонной форме (I) с 5,7-дибромизатинхлоридом, получается Ализариновый индиго 3R (Байер и Херре 1908; CI 1200) (Алголевый синий 4R),<sup>104</sup> который красит хлопок в умеренно стойкий красновато-синий цвет.



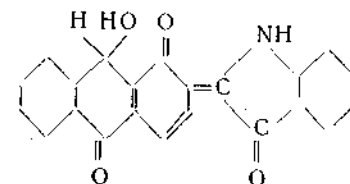
Интересно, что если применять этот краситель в ситцепечатании с ацетатом хрома, то при обработке паром получается прочный серый цвет. Индантреновый синий GG для печати (IG, 1930) готовится конденсацией 4-хлор-1-нафтола с 5-хлор-7-метокси-4-метилизатином. Изатин хлорируют треххлористым фосфором и хлором в хлорбензольном растворе, добавляют нафтол при 60°, после чего реакция завершается в несколько минут. Индантреновый синий R для печати является продуктом конденсации 4-хлор-1-нафтола с 5,7-дихлор-4,6-диметилизатином.<sup>60</sup> Установлено, что смесь красителей, приготовленных конденсацией 4-галоидо- или 4,5-дигалоидо-7-алкоксиизатина с нафтолом или хлор- или бромнафтолом как таковая или после конденсации компонент, обладает лучшей красящей способностью и лучшим цветом, чем каждый из этих красителей в отдельности.<sup>105</sup> Ализариновый индиго G (Bu; CI 1202) (Алголевый синий G, IG) синий краситель с прочностью к хлору 3—4 и умеренной прочностью к свету (4) является  $\alpha$ -антроловым аналогом Ализаринового индиго 3R; в настоящее время его используют для превра-

щения в Индигозоль AZG.<sup>33</sup> При введении атома галоида в молекулу таких красителей прочности их увеличиваются; такие красители могут быть получены галоидированием исходного красителя, не содержащего галоида.<sup>106</sup>



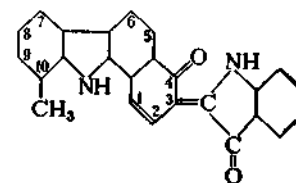
Индантреновый синий GG  
для печати

Ализариновый индиго G



Алголевый синий 3GN

Гелиндоновый синий 3G (Алголевый синий 3GN; ST 1331) получается конденсацией изатинхлорида с 1,9-диокси-10-антроном; он мало прочен для кубового красителя (прочность к свету 4, к хлору 2—3). Алголевый ярко-зеленый BK, конденсат продукта взаимодействия хлорбромбензоизатина с 4-метокси-1-нафтолом,<sup>38</sup> имеет низкую прочность к свету (3). При применении производных карбазола могут быть получены черные красители; например, Индантреновый черный B для печати (IG) получается конденсацией  $\alpha$ -анила изатина с 4-окси-10-метил- $\alpha$ -бензокарбазолом в присутствии уксусного ангидрида и муравьиной кислоты при температуре от  $-8^\circ$  до  $45^\circ$ .<sup>51</sup>



Индантреновый черный B  
для печати

Он красит в глубокий черный цвет, но в значительной мере заменен Индантреновым черным BL для печати, который превосходит его по пригодности для печати.

<sup>103</sup> Ber. 41, 772 (1908).

<sup>104</sup> Bayer, герм. пат. 237199.

<sup>105</sup> Ciba, англ. пат. 460384.

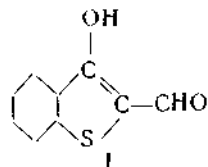
<sup>106</sup> Ciba, англ. пат. 460627.

Пользуясь тем или иным из описанных методов и комбинируя полупродукты бензольного, нафталинового, аценафтенowego, антраценового и гетероциклического рядов, можно получить множество индигоидных красителей. Индигоидные красители напоминают азокрасители тем, что соединения обоих классов получаются взаимодействием двух составляющих; в обоих случаях возможно неограниченное количество вариантов. Так как конденсации протекают относительно легко и при этом получаются красители точно установленного строения, то многие из них были специально синтезированы и изучены для выявления зависимости между окраской и химическим строением.<sup>107</sup> Особенно активно в этой области работала фирма Ciba.

Дутта<sup>108</sup> описал ряд красителей, полученных конденсацией 1,2-, 2,1- и 2,3-нафтокситиофенов (нафттииндоксидов) с *o*-дикетонами, как-то фенантрахиноном, аценафтенхиноном и изагином. Были определены кривые поглощения тридцати шести тиоиндигоидных красителей в нитробензоле. Все 2,3-изомеры поглощают лучи в более длинноволновой области спектра, чем 1,2- и 2,1-соединения, и интенсивность их поглощения также больше. Судя по сходству кривых поглощения 1,2- и 2,1-изомеров, они очень близки по структуре. Дутта высказал предположение, что за счет водородной связи между атомами серы или кислорода и атомом водорода в периположении в молекуле 1,2- и 2,1-производных нафталина могут образовываться пяти- или шестичленные кольца, но что такое кольцообразование невозможно в соединениях, являющихся производными 2,3-нафттииндоксила. 2,3-Изомеры окрашены в более глубокий цвет, чем 1,2- и 2,1-соединения, потому что описанное хелатное замыкание кольца ослабляет хромофорное действие карбонильной группы или атома серы.

### РАЗЛОЖЕНИЕ ИНДИГОИДНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

При нагревании со щелочью многие индигоидные красители гидролитически расщепляются на два соединения; идентификацией этих соединений устанавливают строение красителя.<sup>3</sup> Бисиндол-индигоидные и тионафтен-индол-индигоидные красители распадаются на производные антралиновой кислоты и 3-оксииндол-2-альдегид или серусодержащий аналог соединения I.



<sup>107</sup> Friedländer и сопр., Ber. 55, 1591 (1922) и другие статьи; Pummerer и сопр., Ber. 64, 831 (1931) и другие статьи; Guha, J. Indian Chem. Soc. 23, 103 (1946) и более ранние статьи.

<sup>108</sup> Ber. 68, 1447 (1935); 69, 2343 (1936) и более ранние статьи.

2-Нафталин-2'-индол-индиго дает 1-нафтол-2-альдегид. Тиоиндиго, отличающийся большей стабильностью ко всем реагентам, чем индиго, более стоек и к щелочному расщеплению. Спиртовой раствор едкого кали расщепляет тиоиндиго на тиоиндоксил, тионафтенхинон и тиоиндогенит 3-окситионафтен-2-альдегида, но многие производные тиоиндиго не расщепляются щелочью. При действии озона на тиоиндигоидные красители образуются соответствующие тионафтенхиноны. Окисление тиоиндиго дымящей азотной кислотой дает *o*-сульфобензойную кислоту. Восстановление тиоиндигоидных красителей над скелетным никелем приводит к соответствующим дифенацилам и дифенилбутанам, которые при окислении 5%-ной азотной кислотой под давлением образуют замещенные бензойной кислоты.<sup>109</sup>

### ПРИМЕНЕНИЕ ИНДИГОИДНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Индигоиды образуют светло-желтые или светло-коричневые кубы, в противоположность глубококрасным кубам антрахиноновых красителей. Старые методы кубования индиго (брожение, глюкоза и щелочь, цинк и известь, сульфат закисного железа) заменены гидросульфитно-щелочным методом, который принят сейчас для всех кубовых красителей с соответствующими изменениями в количестве реагентов и температуре при кубовании. Несколькo более высокая стоимость гидросульфитно-щелочного куба с избытком перекрывается достигаемой экономией красителей, большей чистотой красильной ванны и прочностью выкрасок. Однако бродильный куб до сих пор еще применяется для специальных целей, например для крашения сильно уваленных шерстяных изделий, которые лучше пропитываются при работе этим методом. Из различных методов приготовления куба предпочтение отдается методу приготовления маточного куба. Основное значение имеет регулирование щелочности во время крашения; если щелочи не хватает, то происходит неудовлетворительная пропитка, получается более красный оттенок и прочность к трению снижается; если имеется избыток щелочи, то получаются неровные окраски и шерстяное волокно может быть повреждено. При крашении шерсти щелочь может быть частично заменена аммиаком. Для достижения прочности к трению требуется большое внимание при крашении индигоидными красителями; только умелый и опытный красильщик может обеспечить удовлетворительную прочность выкрасок индигоидными красителями к трению. Так как лейкоиндиго обладает более низкой субстантивностью по сравнению с лейкопроизводными галондированных индиго, тиоиндигоидов и антрахиноновых кубовых красителей, крашение индиго обычно проводят сложным методом, при котором окрашивае-

<sup>109</sup> Pummerer, Luther, Ber. 64, 831 (1931); Fürst, Pollak, ibid. 65, 390 (1932); Reisz, ibid. 64, 1833 (1931); Kao, Titak, Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci. 32A, 162 (1955).

мый материал несколько раз погружают в красильную ванну с промежуточным развешиванием пряжи на воздухе или протягиванием кускового товара вне куба для того, чтобы окислить лейкосоединение после каждого погружения в куб. Как было указано раньше, индиго дает на шерсти более прочные окраски, чем на хлопке, и более широко применяется для крашения животного волокна.

Для крашения производными индиго и тиоиндигоидными красителями применяются обычные методы кубового крашения.<sup>110</sup> Эти красители также дают лучшие окраски на шерсти, чем на хлопке; однако индигоиды весьма распространены и в ситцепечатании. При крашении шерсти кубовым красителем из слабо-щелочного куба часто добавляются защитные коллоиды, например клей или казеин, и в таком случае трудно получить сочные оттенки с хорошей прочностью к трению. Для получения сочного оттенка предложено предварительно красить кубовым красителем в более бледный цвет и затем перекрашивать кислотным красителем. Можно также сначала наносить кислотный краситель, а последующим процессом кубовый краситель.<sup>111</sup>

Индигоидные красители в водорастворимой форме (индигозоли) применяются как для крашения хлопка, так и в ситцепечатании.<sup>33</sup> По прочностям на хлопке, особенно по светопрочности, индигоидные красители в целом уступают антрахиноновым кубовым красителям, однако имеются единичные исключения.

Индигоидные красители могут применяться для крашения ацетатного шелка последовательным плюсованием водной суспензией красителя и водным раствором формальдегидсульфоксилата, подщелоченного алканаолами и последующей запаркой для восстановления. Омыления ацетилцеллюлозы в этих условиях практически не происходит.<sup>112</sup>

<sup>110</sup> См. гл. VI и XXX.

<sup>111</sup> Weber and Allied Chemical and Dyestuff, ам. пат. 2420729.

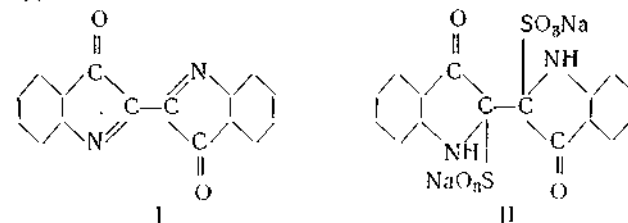
<sup>112</sup> British Celanese, англ. пат. 635310.

## Глава XXXIV

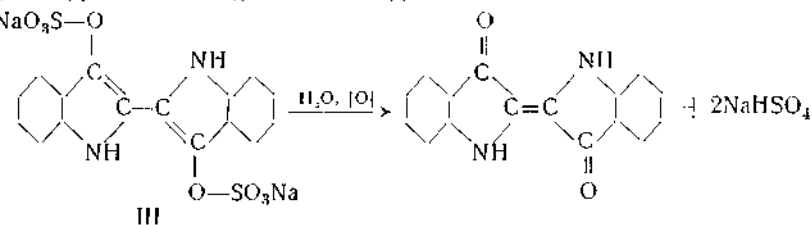
### РАСТВОРИМЫЕ КУБОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

#### ПОЛУЧЕНИЕ ИНДИГОЗОЛЕЙ И СОЛЕДОНОВ

В процессе изыскания метода, позволяющего наносить индиго на шерсть без применения щелочи, Кальб провел окисление индиго до дегидроиндиго (I), из которого получил водорастворимое бисульфитное соединение II.



После погружения шерсти или хлопка в раствор бисульфитного соединения, высушивания и пропуска через горячую кислоту или щелочь материал окрашивался в синий цвет, но регенерировалась только половина индиго; поэтому метод не получил промышленного применения. Затем были сделаны попытки получить водорастворимые эфиры лейкоиндиго; эта проблема была решена в 1921 г. Бадером и Сандером, получившими дисульфозфир, из которого индиго можно было быстро и количественно регенерировать.<sup>1</sup> Сухое лейкоиндиго, приготовленное осаждением щелочного куба двуокисью углерода и высушенное в отсутствие воздуха, добавляли в атмосфере двуокиси углерода к продукту присоединения пиридина (или диметиланилина) к хлорсульфоновой кислоте, полученному приливанием по каплям кислоты к основанию при охлаждении и перемешивании. Смесь перемешивали на холоду, нагревали до 50—60°; разбавляли горячей водой и охлаждали; при этом пиридиновая соль дисульфокислоты эфира лейкоиндиго выпадала в кристаллическом виде с 80—90%-ным выходом.



<sup>1</sup> Durand, Huguenin, англ. пат. 186057; ам. пат. 1448251.

Натриевую соль (III) выделяют добавлением едкого натра к водному раствору. Вещество, кристаллизующееся с 10 H<sub>2</sub>O, поступало в продажу под названием Индигозоль О (DH). Оно изомерно бисульфитному соединению дегидроиндиго Кальба, но, в отличие от него, немедленно и количественно регенерирует индиготин при обработке соответствующими окислителями. Водный раствор медленно окисляется воздухом.

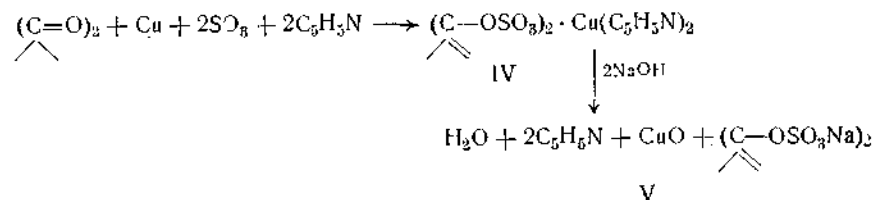
Хотя Индигозоль О и разлагается кислотами, но в присутствии шерсти на него не действуют даже кипящие кислоты; его можно наносить на шерсть как кислотный краситель из ванны, содержащей сульфат натрия, уксусную кислоту и муравьиную кислоту. Растворимый краситель субстантивно абсорбируется волокном, которое затем обрабатывают разбавленной серной кислотой и окислителями, например нитритом натрия, бихроматом или хлорным железом для проявления красителя.

Хлопок пропитывают водным раствором Индигозоля О, сушат и проявляют краситель в ванне, содержащей хлорное железо и соляную кислоту или нитрит натрия и серную кислоту. При крашении этим Индигозолем необходимо после пропитки применять сушку, так как этот индигозоль практически не обладает сродством к целлюлозе. Регулируя концентрацию пропиточной ванны, можно получить любую интенсивность окраски за одну операцию, тогда как интенсивная окраска индиго достигается обычно в результате довольно трудоемкого метода крашения. При применении Индигозоля О получается такая же прочная окраска, как при кубовом крашении, а проникновение в волокно и прочность к трению даже повышаются.

Реакция  $[-CO- \rightarrow -C(OH)= \rightarrow -C(O-SO_3Na)=]$  для получения таких солей сульфэфиров лейкосоединений в принципе может быть применена ко всем кубовым красителям. Фирмой DH получены индигозоли ряда индигоидных красителей; из них особенно ценится Индигозоль О4В (Соледон синий 4BCS) из тетраброминдиго за его сродство к волокну, красивый оттенок и хорошие прочности; однако при распространении процесса Бадера-Сандера на большее число кубовых красителей, особенно на антрахиноиды, натолкнулись на ряд затруднений. Оказалось, что лейкопроизводные многих кубовых красителей нельзя получить в твердом виде перед сульфатированием; одни лейкопроизводные были слишком хорошо растворимы, и их не удавалось выделить после восстановления кубовых красителей щелочью, другие не обладали достаточной стабильностью. Фирма Morton Sundour Fabrics значительно усовершенствовала метод получения таких растворимых кубовых красителей. Этот новый метод, который может быть с равным успехом применен как к антрахинонам, так и к индигоидным кубовым красителям,<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Jones, Wylam, Morton and Morton Sundour Fabrics, англ. пат. 245587; 248802; 251491; Thomas, Harris, Wylam and Scottish Dyes, англ. пат. 258626; Scottish Dyes, англ. пат. 334902; 461430; Fairweather and ICI, англ. пат. 639459.

основан на наблюдении, что кубовый краситель, обработанный дымящей серной кислотой (а также алкиловым эфиром хлорсульфоновой кислоты или смесью хлорсульфоновой кислоты с фталимидом), металлом (медь, цинк, железо) и пиридиновым или иным третичным основанием, образует металлический комплекс (IV) пиридиниевой соли лейкопроизводного кубового красителя. Важной особенностью реакции является то, что комплекс IV образуется непосредственно из кубового красителя без промежуточного образования лейкосоединения, как в методе Бадера-Сандера, так как все реагенты вводят в совершенно сухом виде и не имеется источника водорода. Возможен и иной вариант процесса. Можно, например, суспендировать кубовый краситель в пиридине и обработать суспензию металлом и сульфатирующим агентом или соединением, выделяющим SO<sub>3</sub>. Комплексное соединение IV переводят затем в натриевую соль (V):



Фирма ICI выпускает свои растворимые кубовые красители под названием «Соледоны». В то время как первые Индигозоли были в основном получены из индигоидных и тиониндигоидных красителей, так как антрахиноновые кубовые красители обычно нельзя перевести в эфиры серной кислоты по методу Бадера-Сандера, большинство Соледонов являются производными антрахиноновых кубовых красителей (например, Соледон синий 2RC, Соледон темпосиний 2R, Соледон нефритово-зеленый X, Соледон желтый G, Соледон оранжевый 4R, Соледон ярко-пурпурный 2R и Соледон черный 2B).

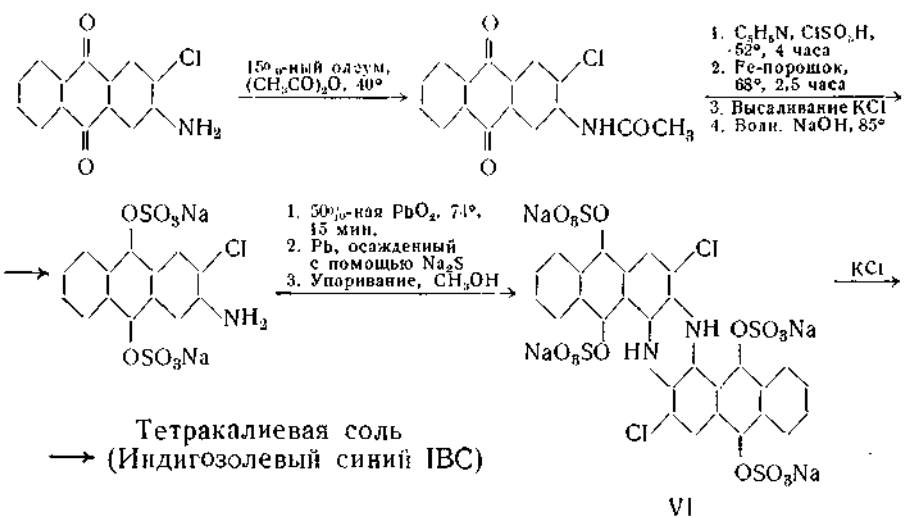
Растворимые кубовые красители, являющиеся производными индантрона, могут быть с успехом получены осторожным окислением дусернокислых эфиров лейкосоединений соответствующих β-аминоантрахиноновых производных в щелочной среде.<sup>3</sup> Например, таким путем получен хорошо растворимый тетраэфир Индигозоля синего IBC (Соледон синий 2RCS), который нельзя непосредственно получить из дихлориндантрона ни по методу DH, ни по методу ICI, так как при этом образуется значительно менее растворимый диэфир. Такие тетраэфиры можно подвергнуть кислотному окислению для получения индантрона и его производных в очень чистом виде.<sup>4</sup> Индигозоль синий IBC получают по анало-

<sup>3</sup> IG, англ. пат. 416939.

<sup>4</sup> IG, герм. пат. 470809; 57419; См. также Breiagne, ам. пат. 2344389.



гичным реакциям из 2-хлор-3-аминоантрахинона.<sup>5-6</sup> Если в молекуле аминоантрахинона в положении 1 имеется атом галоида, то он элиминируется в процессе превращения 2-ацетиламиноантрахинона в сернокислый эфир антрагидрохинона; есть даже некоторые преимущества в применении в качестве исходного вещества 1,3-дибром-2-аминоантрахинона.<sup>7</sup> Превращение 2-хлор-3-ацетиламиноантрахинона в сернокислый эфир лейкопроизводного может протекать в две стадии: 1) восстановление его раствора в хлорбензоле, диметиланилине и пиридине водородом при 60—65° и 19 атм в присутствии никелевого катализатора до лейкопроизводного и 2) этерификация последнего хлорсульфоновой кислотой в диметиланилине и хлорбензоле.<sup>6</sup> Двуокись свинца может быть заменена окисью серебра;<sup>8</sup> можно также применить электролитическое окисление соединения VI в индигозоль.<sup>9</sup>



В настоящее время опубликованы подробные описания методов, применявшихся фирмой IG для получения водорастворимых кубовых красителей. Старое название Индигозоль заменено новым — Антразол, вероятно вследствие расторжения договора с швейцарской фирмой DH; однако в данной книге сохранено название Индигозоль, так как в имеющихся цветовых картах они именуются Индигозолями и фирма DH продолжает выпускать их под старым названием.

<sup>5</sup> BIOS 960; 1363; FIAT 1313 II.

<sup>6</sup> BIOS 1493.

<sup>7</sup> Stallman and du Pont, ам. пат. 2200480.

<sup>8</sup> Kuhlmann, англ. пат. 577167.

<sup>9</sup> IG, франц. пат. 779890.

За исключением Индигозоля O и O4B, которые до сих пор изготовляются по старому методу, — обработкой лейкосоединения красителя хлорсульфоновой кислотой и диметиланилином, — все Индигозоли производятся сейчас по металло-пиридиновому методу IG; по патентным данным фирма IG внесла в него некоторые усовершенствования. Для получения Индигозоля красного IFBB, коричневого IBR и зеленого I3G применяется чистый пиридин, а для всех прочих Индигозоль — смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиколинов. Для образования комплекса обычно применяется электролитическое железо. Исключениями являются Индигозоль красный IFBB, для которого употребляется медь, так как железо дает более низкий выход и более тупой оттенок, а также Индигозоль голубой IBC и Индигозоль зеленый I3G, для которых может быть использовано более дешевое железо в форме стружек. Кубовые красители применяются в виде тонкого порошка, за исключением тех случаев, когда реакционная масса при этом слишком загустевает. Этерификацию проводят в железном реакторе (эмалированном для Индигозоля красного IFBB) с мешалкой якорного типа. В основном процесс заключается в обработке пиридина хлорсульфоновой кислотой при температуре 20°. Кубовый краситель и железо добавляются одновременно или сначала вводится краситель. Реакцию ведут примерно при 60°; допускается повышение температуры до 80°; для Индигозоля красного IFBB температуру следует поддерживать на уровне 40°. Длительность реакций различна; некоторые протекают быстро, другие в течение нескольких часов. За течением реакции следят по состоянию реакционной массы и по растворимости ее в воде. Выходы колеблются от 80 до 90%. Обычно для выделения Индигозоля реакционную смесь перекачивают с помощью азота в раствор соды, добавляют для сбивания пены немного рапсового масла и перегоняют с паром. Дестиллат представляет собой 30—40%-ный раствор пиридина; перегонку ведут до тех пор, пока из кубового остатка не перестанет выделяться пиридин при добавлении едкой щелочи. Железо и окись железа (вместе с кизельгуром, который может быть добавлен для осветления и для улучшения фильтрации) отфильтровывают на деревянных фильтрпрессах, Индигозоль высаливают из фильтрата после предварительного его упаривания в вакууме, если Индигозоль слишком растворим (так, например, при получении Индигозоля коричневого IBR, синего IBC и Индигозоля O). Выделенный Индигозоль отфильтровывают на железной нутче через ткань. К Индигозолу добавляют кальцинированную соду и мочевину в качестве стабилизатора (иногда вместе с диметиланилинсульфокислотой для улучшения растворимости) и затем гомогенизируют. Диметиланилинсульфокислота может добавляться также для установки красителя на тип. Наконец, пасту сушат в вакуумной полочной сушилке при 50—60°. Для установки красителя на тип применяют главным образом сульфат натрия, но можно использовать и поваренную соль. Очень слабо растворимые Индигозоли (например, Индигозоль ярко-оран-

ТАБЛИЦА I

## Товарный ассортимент Индигозоль и Соледонов

Индигозоль, Антразоль	Соледон	Исходный кубовый краситель
Желтый HCG	—	Гелидоновый желтый CG
Желтый I2G	—	Краситель XI
Золотисто-желтый IGK	Золотисто-желтый GKS	Индантреновый золотисто-желтый GK
Золотисто-желтый IRK	Золотисто-желтый RKS	Индантреновый золотисто-желтый RK
—	Желтый GS	Индантреновый желтый G
Желтый V	—	Краситель VII
—	Желтый 5GS	Каледоновый желтый 5GS
Оранжевый HR	Оранжевый RS	Алголевый оранжевый RF
—	Оранжевый 4RS	Индантреновый оранжевый 4R
Ярко-оранжевый IRK	Ярко-оранжевый 6RS	Индантреновый ярко-оранжевый RK
Розовый IR экстра	Розовый PFS	Индантреновый ярко-розовый R
Ярко-розовый I3B	—	Индантреновый ярко-розовый 3B
Красный IFBB	Красный 2BS	Индантреновый красный FBB
Красно-фиолетовый IRH	Красный 3BS	Индантреновый красно-фиолетовый RH
Красный HR	—	Алголевый красный BB
—	Алый BS	Дуридоновый алый 3BS
Алый HB (смесь Антразоля оранжевого HR и Антразоля розового IR экстра)	—	—
Алый IB	—	Индантреновый алый B
Коричневый IRRD	Коричневый GS	Индантреновый коричневый RRD
Коричневый IBR	Темно-коричневый 3RS	Индантреновый коричневый BR
Коричневый IVD	Красно-коричневый BS	Краситель X
—	Ярко-пурпурный 2RS	Индантреновый ярко-фиолетовый 2R
Фиолетовый IBBF для печати (фиолетовый ABBF)	Фиолетовый BS	Индантреновый фиолетовый BBF для печати
Пурпурный IR для печати (пурпурный AR)	—	Индантреновый пурпурный R
Ярко-фиолетовый I4R	—	Индантреновый ярко-фиолетовый 4R
Ярко-фиолетовый I4B	—	Индантреновый ярко-фиолетовый 3B
Фиолетовый IRR для печати (фиолетовый ARR)	—	Краситель VIII
O	Индиго LL	Индиго
OR	—	Моноброминдиго
O4B	Синий 4BCS	Тетраброминдиго
(синий) O6B	—	Гексаброминдиго + пентаброминдиго
O4G	—	Индиго яркое 4G

Продолжение

Индигозоль, Антразоль	Соледон	Исходный кубовый краситель
AZG	—	Алголевый синий G
Синий IB для печати	—	Индантреновый синий B для печати
Синий IGG для печати (голубой AGG)	—	Индантреновый синий GG для печати
Синий HB	—	Алголевый синий B
—	Синий 4GS	—
Синий IBC	Синий 2RCS	Каледоновый синий RC
Синий IGS	—	Индантреновый синий GC
—	Темно-синий 2RS	Индантреновый темно-синий BO
Зеленый I3G	Ярко-зеленый 5GS	Краситель IX
Оливково-зеленый IB	Зеленый GS	Индантреновый оливково-зеленый B
Зеленый AB	—	Алголевый ярко-зеленый BK
Зеленый IB (IBA)	Нефритово-зеленый XS	Каледоновый нефритово-зеленый X
Зеленый IE3B	Нефритово-зеленый 3BS	Каледоновый нефритово-зеленый 3B
Зеленый IGG	Нефритово-зеленый 2GS	Каледоновый нефритово-зеленый 2GS
Серый IBL	Серый BS	Индантреновый черный BL для печати
Серый IN	—	Индантреновый оливковый T
Сине-черный IRD	—	Индантреновый черный BGL для печати
Черный IB для печати	—	Индантреновый черный B для печати
—	Черный 2B	—

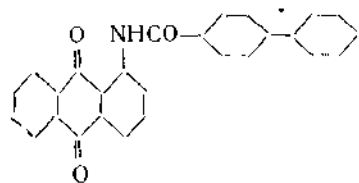
жевый IRK, который выпускается только в пасте) могут быть замешаны с триэтанолламином. Индигозоль синий IBC выпускается в пасте и в порошке, другие Индигозоли в порошке. В основном Индигозоли не разлагаются во время выделения, при сушке и при хранении. Индигозоль красный IFBB не стоек при длительном хранении, вероятно, потому что для его приготовления применяется медь. Индигозоль синий IBC имеет тенденцию превращаться обратно в исходный кубовый краситель.

Регенерация пиридина после упаривания и сушки с помощью азеотропной перегонки с бензолом существенно влияет на экономику процесса. Общие потери пиридина составляют 15% летом и 7% зимой. Попытки заменить пиридин более дешевыми третичными основаниями до сих пор не увенчались успехом.

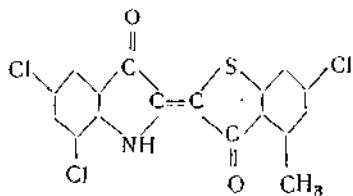
В продаже имеются около 35 Индигозоль и 25 Соледонов. Их названия и названия красителей, из которых они получены, приведены в табл. I.<sup>5</sup>

Для простоты приводится только одна марка исходного кубового красителя (обычно фирмы IG).

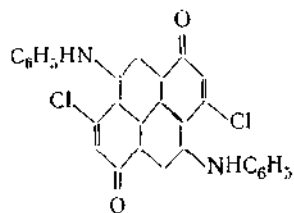
Идентичность кубового красителя устанавливается по оттенку и цветным реакциям.<sup>10</sup> Исходные кубовые красители VII, VIII, IX, X и XI<sup>5,11,12</sup> получают специально для превращения в Индигозоли и как кубовые красители в продажу не выпускаются.



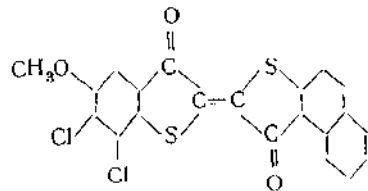
VII



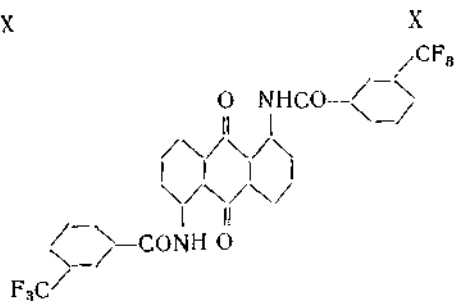
VIII



IX



X



XI

Установлено, что исходный кубовый краситель для Антразоля коричневого IVD является изомером красителя X, в молекуле которого один из атомов хлора находится в нафталиновом кольце.

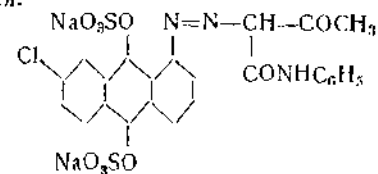
Антразоль желтый IG и I3G для печати являются азокрасителями и еще не поступали в продажу.<sup>11</sup> Антразоль желтый I3G близок Антразолю желтому IG и получается из азонидного красителя ( $\alpha$ -аминоантрахинон  $\rightarrow$  *n*-хлоранилид ацетоацетата). Ярко-желтые

<sup>10</sup> Cp. Fox, *Vat Dyestuffs and Dyeing*, London, 1946.

<sup>11</sup> BIOS Misc. Report 20.

<sup>12</sup> См. также Durand, Huguenin, англ. пат. 607219; ам. пат. 2388285.

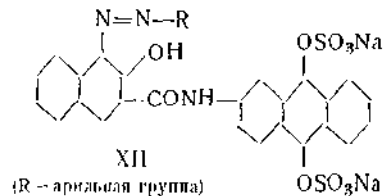
окраски имеют хорошие прочности и представляют особый интерес для ситцепечатания.



Антразоль желтый IG для печати

Красители, в которых сочетаются свойства азонидных красителей и сернокислых эфиров кубовых красителей, одно время выпускались под маркой Солазолов (например, Солазол красный 2B, ICI). Они получались диазотированием сернокислых эфиров лейкосоединений кубовых красителей, первичной аминогруппой в молекуле и сочетанием их с ариламидами оксинафтойной кислоты.<sup>13</sup>

Недавно предложено получать красители типа XII бензоилированием  $\beta$ -антрахиониламида оксинафтойной кислоты, превращением их в сернокислые эфиры лейкопроизводного, дебензоилированием с помощью спиртового раствора едкого кали и сочетанием с солью диазония (в бензольном кольце нет заместителей, придающих растворимость).<sup>14</sup>

XII  
(R - арильная группа)

В патентной литературе предлагаются различные видоизменения методов получения сернокислых эфиров лейкосоединений кубовых красителей. Сульфатирование с помощью комплексных соединений третичных аминов с  $\text{SO}_3$ , имеющих константу диссоциации не менее  $1 \cdot 10^{-7}$  (например, N-этилморфолина или триметиламина), можно проводить в водно-щелочной среде.<sup>15</sup> В случае 1,4-дибензоил-аминоантрахинона смесь хлористой меди, порошка желтой меди и кубового красителя добавляют к суспензии пиросульфата в пиридине.<sup>16</sup> Для превращения кубовых красителей и промежуточных соединений антрахинонового ряда в сернокислотные эфиры их лей-

<sup>13</sup> Англ. пат. 333506; 333597; ам. пат. 2316758.

<sup>14</sup> Marschalk, Kienzle, *Tetmex*, 12, 75 (1947).

<sup>15</sup> Lecher, Scalera, Lester, англ. пат. 585106; ам. пат. 2396582; 2402647; 2403226; Lecher, Hardy, *JACS*, 70, 3789 (1948). С индигоидами и производными антрахинона реакция протекает гладко, но с антрахиноновыми производными вызывает диспропорционирование на антрахинон и производные антранола; Scalera и сопр., *JACS*, 73, 3094 (1951).

<sup>16</sup> Coffey, Driver, Fairweather and ICI, англ. пат. 605617; ам. пат. 2504806.

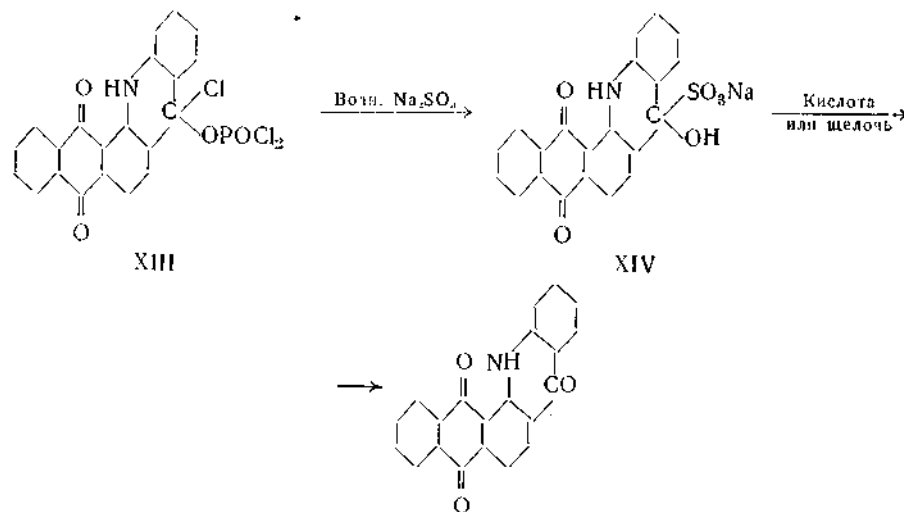
косоединения восстанавливают металлом в присутствии диметилформамида или метиламина и затем сульфатируют продуктами присоединения  $\text{SO}_3$  к диметилформамиду.<sup>17</sup> Стабильное лейкосоединение (например, 16,17-диоксидибензантрон) получается в виде мононатриевой соли восстановлением гидросульфитного куба при pH 9—12 и температуре 60—90° до полного выпадения осадка; это соединение образует синий раствор в серной кислоте и не изменяется при осаждении даже после нагрева до 100°; оно может быть превращено в дисернокислый эфир обычным путем.<sup>18</sup>  $\beta$ -Оксиэтиловые эфиры и их гомологи получают из стабильного лейкосоединения 16,17-диметоксидибензантрона и его изо-аналога; их кислые сульфаты красят хлопок в красный цвет, переходящий в исходный цвет под действием кислот.<sup>19</sup> Лейкосоединения сернокислых эфиров, полученные из 1,4-бис-ацетиламиноантрахинонов, в молекуле которых по крайней мере одна из кислот является диарилсульфонкарбоновой кислотой,<sup>20</sup> красят в очень прочный ярко-красный цвет. При крашении хлопка и вискозного шелка индигозолями очень полезно добавлять мочевины и сульфобетани с аралкильным радикалом в молекуле.<sup>21</sup> Стабильность индигозелей из бензантронных красителей повышается добавлением солей меркаптанов, например дитиокарбаминной кислоты или меркаптобензотиазола.<sup>22</sup> Соли сернокислых эфиров триэтанолamina являются хорошими красителями для печати.<sup>23</sup>

Для крашения тканей из ацетатного шелка в однородные цвета их можно пропитывать красителем в 70%-ном водном растворе низкомолекулярных алифатических спиртов или кетонов.<sup>24</sup>

Имеются сообщения о кубовых красителях, которым растворимость придается не переводом в сернокислые эфиры лейкосоединений, а иными способами. Если лейкоиндиго сконденсировать с хлоруксусной или  $\beta$ -хлорпропионовой кислотой, то полученный продукт можно окислить на волокне в исходный краситель с помощью окислителей, например хлорного железа.<sup>25</sup> Ацилирование может быть проведено с помощью *m*-хлорсульфонилбензойной кислоты;<sup>26</sup> эти продукты особенно рекомендуются для печати. Кубовый краситель (например, 16,17-диметоксидибензантрон) нагревают с медью, пиридином и органическим ацилирующим агентом, в молекуле которого помимо ацилирующей группы имеется по меньшей мере одна

солеобразующая группа или группа, способная образовать четвертичную соль (например, *p*-хлорметилбензоилхлорид).<sup>27</sup> Эти соединения более устойчивы к кислотам и менее стабильны к щелочам, чем сернокислые эфиры. Водный куб (например, дибензантрона) обрабатывают при 5° ангидридом *o*-сульфобензойной кислоты в присутствии продукта конденсации *n*-октадецилового спирта (1 моль) и формальдегида (20 молей) и затем высаливают лейкоэфир.<sup>28</sup> Упомянутые ранее эфиры стабильных лейкосоединений и жирных кислот, не меньше чем с восемью атомами углерода в молекуле, особенно дилаураты, являются ценными флуоресцирующими жирорастворимыми красителями.<sup>29</sup> Четвертичные соли карбилсульфата и пиридина употребляют как эфиробразующие средства, которые нагревают с чистым сухим лейкопроизводным кубового красителя или с чистым кубовым красителем и медным порошком.<sup>30</sup>

Фирма IG разработала новый метод получения Антразолей, применимый для антрахинонакридонов, которые не могут быть переведены в сернокислые эфиры обычным путем из-за нестабильности сернокислых эфиров или из-за неспособности их к регенерированию исходного красителя на волокне.<sup>31,32</sup> Акридон обрабатывают хлорокси-фосфором или пятихлористым фосфором до образования фосфорсодержащего соединения (XIII), которое при растворении в водном сульфите или бисульфите дает водорастворимый краситель XIV.



<sup>17</sup> Coffey и сотр. and ICI, англ. пат. 610117; 633480—1; 633483—7; 633501—2; 633504—5; 633492—3; 633498—9; 633513.

<sup>18</sup> Ам. пат. 2148042; 2188320.

<sup>19</sup> Stallmann and du Pont, ам. пат. 218362—7; 2183629—30.

<sup>20</sup> Kern and Ciba, ам. пат. 2439626.

<sup>21</sup> Ratti, Brandt and Durand, Huguenin, ам. пат. 2437554.

<sup>22</sup> IG, англ. пат. 452018.

<sup>23</sup> du Pont, ам. пат. 1954702.

<sup>24</sup> Croft, Hindle and Celanese Corporation of America, ам. пат. 2428833.

<sup>25</sup> Ciba, англ. пат. 291768.

<sup>26</sup> IG, англ. пат. 324119, 497327.

<sup>27</sup> IG, англ. пат. 497327.

<sup>28</sup> Mieg, Wieners and General Aniline and Film, ам. пат. 2307893.

<sup>29</sup> Stallmann and du Pont, ам. пат. 2183628.

<sup>30</sup> Stallmann, Prah and du Pont, ам. пат. 2245535.

<sup>31</sup> BIOS 997.

<sup>32</sup> FIAT 1313, III.

Красители типа XIV обычно дают бледные тона при проявлении, но производное Индантренового фиолетового FFBN (антрахиноно-бисакридона) ведет себя нормально подобно другим Антразолям. Однако выход растворимого продукта из исходного красителя составляет только 25%.

#### ПРИМЕНЕНИЕ СЕРНОКИСЛЫХ ЭФИРОВ ЛЕЙКОСОЕДИНЕНИИ КУБОВЫХ КРАСИТЕЛЕИ

В ряде патентов описаны процессы крашения и печатания Индигозолями.<sup>33,34</sup> Вначале Индигозоли предназначались для крашения шерсти и шелка с тем, чтобы можно было избежать применения едкого натра, требующегося для кубования. Однако в настоящее время Индигозоли и Соледоны имеют большее значение в крашении хлопка, потому что для животного волокна теперь имеются более дешевые и относительно прочные кислотные красители. Хлопчатобумажную ткань часто красят растворимыми кубовыми красителями; их преимуществами являются способность хорошо пропитывать ткани, ровно окрашивать, а также превосходная прочность к трению, особенно для светлых тонов. Для крашения в темные цвета предпочитают пользоваться более дешевыми кубовыми красителями, а не Индигозолями и Соледонами. Растворимые кубовые красители как класс менее субстантивны, чем щелочные кубы, и поэтому абсорбция легче поддается регулированию. На практике растворимые кубовые красители дают более ровную окраску, чем исходные кубовые красители. По той же причине растворимые кубовые красители особенно пригодны для процессов плюсования; при этом обеспечивается полная и равномерная пропитка и высокая производительность. Однако некоторые Индигозоли и Соледоны имеют хорошую субстантивность, и обычно она соответствует субстантивности щелочного куба исходного кубового красителя. Так, например, антрахиноновые кубовые красители обычно более субстантивны, чем производные индигоидных красителей.

Если растворимый кубовый краситель имеет плохое сродство к волокну, то для того, чтобы красящая ванна была выбрана, крашение начинают при 80° и выдерживают материал в остывающей ванне, причем растворимость красителя снижается; можно также добавлять глауберову соль. При крашении Индигозолом O, Индигозолом коричневым IRRD и Индигозолом синим IBC вследствие окисления воздухом частично непогруженной ткани иногда может появиться неровная окраска. Например, по этой же причине при

крашении в джиггерах кромка ткани окрашивается в более глубокий цвет. Добавление небольшого количества формальдегидсульфоксилата и щелочи к красящей ванне предотвращает преждевременное проявление красителя. По завершении пропитки ткани растворимый кубовый краситель может быть проявлен; реакция  $[2-C(OSO_3Na)=+H_2O+O \rightarrow 2-CO-+2NaHSO_4]$  включает гидролиз и окисление. В основном методе крашения хлопка применяется нитрит натрия и серная кислота. Нитрит натрия (примерно 1%-ный) может быть добавлен непосредственно в красильную ванну или в кислотную проявляющую ванну; более распространен первый способ; поэтому проявляющая ванна состоит только из 2%-ной серной кислоты. При соблюдении надлежащих условий количества абсорбированного нитрита достаточно для окисления, и таким образом устраняется нежелательное чрезмерное выделение окислов азота, неизбежное при одновременном введении нитрита и кислоты, а также опасность переокисления под действием избытка нитрита. Переокисление можно предотвратить также введением в проявляющую ванну небольшого количества гидрохинона, *n*-аминофенола, пирогаллола, галловой или дубильной кислоты; такие добавки противодействуют также окислению растворов растворимых кубовых красителей под действием дневного света.<sup>35</sup> Избыток красильного раствора отжимают и ткань затем погружают в кислый раствор на несколько секунд при 50—55°. Кислоту немедленно отмывают, предпочтительно в щелочной ванне, и процесс завершают мыловкой при кипячении.

Шерсть и хлопок красят из нейтральной или слабо кислой ванны (с муравьиной или уксусной кислотой) с добавкой сульфата аммония или глауберовой соли; в случае необходимости можно добавить ронгалит для того, чтобы предотвратить преждевременное окисление. Проявление лучше проводить бихроматом, а не нитритом, во избежание взаимодействия азотистой кислоты с протенами. При крашении шелка для окисления можно брать персульфат калия вместо бихромата.

В ситцепечатании для гладкой печати применяется нитритный процесс. Печатная паста состоит из сернокислого эфира лейкосоединения — вещества, придающего растворимость трудно растворимому красителю, соды, нитрита и загустки. Как обычно, для достижения наилучшего колористического эффекта напечатанная ткань должна быть подвергнута запариванию до проявления в серной кислоте. Для печати резервов в печатную пасту вводят хлорат натрия и кислотообразующий агент, например оксалат, лактат или сульфацианид аммония; проявление происходит во время запаривания в результате отщепления аммиака. Для гладкой печати этот метод применяется редко, так как многие Индигозоли при этом не

<sup>33</sup> Durand, Huguenin, англ. пат. 202630; 202632; 203681; 218649; 22.061.

<sup>34</sup> См. также Bader, *Chimie et Industrie Speciale* № 449 (1924); Peterhauer, *J. Soc. Dyers Colourists*, 42, 152 (1926); 43, 251 (1927).

<sup>35</sup> Durand, Huguenin, англ. пат. 503699.

проявляются полностью; но если ткань плюсуется раствором растворимого кубового красителя с хлоратом натрия, ванадатом и лактатом или сульфацианидом аммония и печатается белый или цветной резерв, содержащий, например, ронгалит в качестве резервирующего агента, то при запаривании достигается очень эффективное резервирующее действие. Проявление красителя может быть затем завершено пропуском через бихроматно-сернохлорную ванну. Обычно кубово-печатная паста, состоящая из кубового красителя, ронгалита и карбоната калия, является эффективным резервом для Индигозоль. Таким образом, в конечном итоге получают резерв кубового красителя на окрашенном кубовым красителем грунте и вся печать в целом обладает превосходной прочностью, недостижимой ни одним иным способом. Поэтому Индигозол и Соледоны так ценятся в ситцепечатании.

Тиомочевина («Антразолевая или Индигозолевая соль NO»),<sup>11</sup> которая предотвращает переокисление под действием избытка азотистой кислоты, является добавкой при крашении Индигозолями (например, Индигозоль красным IFBB, синим IBC и оливково-зеленым IB, которые чувствительны к окислению нитритом и поэтому дают тупые тона с ослабленной прочностью к свету и кипячению с содой), особенно при гладкой печати и печати с резервом. По-видимому, тиомочевина образует нестойкое соединение с азотистой кислотой и таким образом регулирует окисление. При крашении и печати тиомочевина (1—6 г на 1 л) добавляется к сернохлорной проявляющей ванне. Особое преимущество этой добавки выявляется при печати с резервом в комбинации с Анилиновым черным и азидными красителями, особенно с Варпампновым синим. Смесь хлоргидрата пиридина-бетаина<sup>21</sup> и серебряной соли (Резервол BC; IG) является полезной добавкой к кубовому резерву под Индигозоль синий IBC; до ее введения нельзя было получать яркий кубовый резерв под этот Индигозоль. Фенилгуанидин-*n*-сульфокислота вводится для получения более яркой и более резкой печати с сернохлорными эфирами лейко соединений, которые образуют умеренно растворимые щелочные соли.<sup>36</sup>

Поскольку при крашении сернохлорными эфирами лейко соединений кубовых красителей применяется энергичное окисление в кислой среде, по-видимому имеются некоторые признаки того, что, вопреки всем принимаемым мерам предосторожности, образуются следы оксицеллюлозы и (или) гидроцеллюлозы, которые могут быть обнаружены обычным методом (по медному числу, по вязкости медно-аммиачного раствора, по абсорбции Метиленового голубого). Возможно, что образование оксицеллюлозы является достаточно характерной реакцией для идентификации кубовых красителей, применяемых в форме сернохлорных эфиров лейко соединений.

Окисление Индигозоль в водном растворе при действии света, в результате которого происходит преждевременное проявление в процессе крашения и печати, используется при получении цветных фотографий.<sup>37</sup> Индигозоли и Соледоны могут быть определены как таковые обработкой водных растворов титрованным раствором сульфата церия (незначительным избытком) и концентрированной серной кислотой при 80—90° в течение нескольких минут; исходный кубовый краситель быстро выделяется в удобной для фильтрации форме; его собирают в пористом стеклянном тигле, промывают, сушат и взвешивают.<sup>38</sup>

<sup>37</sup> IG, англ. пат. 431072; Stewart, англ. пат. 633631.

<sup>38</sup> Patni, неопубликованная работа.

<sup>36</sup> Torham and ICI, англ. пат. 633536.

## Глава XXXV

## СЕРНИСТЫЕ КРАСИТЕЛИ

Помимо красителей с сульфогруппой в молекуле существуют также красители, относящиеся по химическим и красящим свойствам к различным классам соединений, в состав которых входит сера (например, Метиленовый синий, Примулин, тиоиндигоидные красители, Гидроновый синий); однако под общим названием «сульфидные» или «сернистые» красители<sup>1-3</sup> обычно понимают только красители, растворяющиеся в водном растворе сернистого натрия с образованием продуктов восстановления, обладающих явно выраженным сродством к хлопку; красители регенерируются окислением на воздухе. Таким образом, их характерной особенностью является способность окрашивать непротравленное хлопчатобумажное волокно из ванны с сернистым натрием. Этим сернистые красители отличаются от осерненных кубовых красителей, которые лучше применять в виде щелочных гидросульфитных растворов или в аналогичных процессах кубового крашения, хотя красители обеих этих групп (так же, как и некоторые красители других типов) получают осернением или нагреванием с серой, сернистым или полисернистым натрием. Для технически ценных сернистых красителей, кроме того, характерно применение ограниченного числа вполне определенных полупродуктов, несмотря на то, что многие органические соединения способны образовать сернистые красители при осернении в соответствующих условиях. Большое промышленное значение сернистых красителей объясняется их низкой стоимостью и высокой прочностью ко всем воздействиям, за исключением хлора.

Первый сернистый краситель был открыт Трустом (1861); в промышленном же масштабе первым был Кашу Лавала (Круассан и Бретоньер, 1873) (СI 933), полученный нагреванием органических остатков (отрубей, опилок и т. д.) с полисульфидом натрия при температуре около 300°; при этом выделяется сероводород и сера вступает в реакцию. С повышением температуры нагрева получались более темные продукты, которые красили в коричневый цвет; прочность окраски повышалась последующим хромированием. В 1893 г.

Видаль получил первый сернистый краситель из простого и определенного полупродукта; нагреванием *n*-фенилендиамина (а позднее *n*-аминофенола) с сульфидом натрия и серой был получен Черный Видаля<sup>4</sup> (StD; CI 973). Было трудно проводить повторные реакции так, чтобы концентрация и оттенок образующегося красителя не менялись, но затем оказалось, что это достигается проведением плавки при сравнительно низкой температуре в 140—180°. Видаль показал, что в процессе реакции образуются производные дифениламина, и до настоящего времени дифениламины являются одними из важнейших полупродуктов для получения сернистых красителей. Первым промышленным успехом явилось применение продуктов конденсации *n*-аминофенола с 2,4-динитрохлорбензолом, которые при нагревании досуха с сернистым натрием и серой дают Иммедиаляевый Черный FF экстра (С) (Калишер, 1897; CI 988).<sup>5</sup> Этот краситель лучше Черного Видаля, так как окислялся воздухом до абсолютно черного цвета, не требовал последующего хромирования и был очень прочен к стирке и свету. Иммедиаляевый Черный вскоре стал производиться в большом количестве. Открытие Видаля и Калишера явилось большим шагом вперед в производстве сернистых красителей, так как показало, что в дальнейшем следует отказаться от осернения неочищенных органических материалов сложного строения, а использовать для этой цели простые и специфические промежуточные продукты. В том же году (1897) был открыт новый агент осернения — однохлористая сера (S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); оказалось, что это соединение может с успехом применяться для синтеза тиоиндигоидных красителей, и в последующих патентах такой метод предлагается для синтеза высокопрочных сернистых красителей из большого числа различных промежуточных продуктов. Следующим важным открытием явилось установление факта, что вместо твердой реакционной массы можно применять водные растворы и нагревать их паром при перемешивании. При таком методе работы реакция протекает более равномерно и обеспечивается большое единообразие конечных продуктов. К концу реакции через смесь пропускают воздух и таким образом осаждают краситель. Затем было найдено, что вместо водного раствора можно применять кристаллический Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O, с которым вводится нужное количество воды. Многие органические соединения дают сернистые красители при нагревании с серой и сульфидом натрия. Для этого могут применяться ароматические соединения различных типов и даже алифатические соединения; следовательно, в молекулах этих красителей не может быть одинаковых ядер; сера и сульфид натрия только вводят определенные необходимые группы в молекулы соединений самого различного строения. Хотя реакция введения серы является сложным процессом, но в простейшем случае ее можно изобразить следующим

<sup>1</sup> Lange, Die Schwefelstoffsstoffe, ihre Herstellung und Verwendung, 2 Aufl. Leipzig, 1925.

<sup>2</sup> Morgan, Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 3rd. ed., т. VI, стр. 494, London, 1929.

<sup>3</sup> Jones, Chem. Revs. 36, 201 (1945); Schubert, Mellind Textilber, 28, 270 (1947).

<sup>4</sup> Vidal and StD, франц. пат. 206405; ам. пат. 532484.

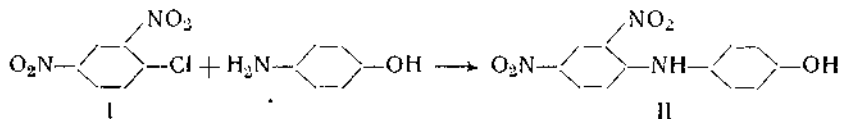
<sup>5</sup> Cassella, ам. пат. 610541.

образом:  $XH \rightarrow X-SH$  (соединение, растворимое в щелочах)  $\xrightarrow{O_2} XS-SX$  (нерастворимый краситель). Соединение  $X-SNa$  имеет сродство к хлопку, и при окислении кислородом воздуха превращается на волокне в краситель  $XS-SX$ . Несмотря на достигнутые успехи в производстве сернистых красителей, все попытки выделить их в чистом виде как индивидуальные химические соединения и определить их строение были до сих пор безуспешны. Из-за специфических трудностей этой проблемы до сих пор не установлено строение ни одного сернистого красителя.

### ПРОИЗВОДСТВО СЕРНИСТЫХ КРАСИТЕЛЕЙ<sup>6-8</sup>

**Промежуточные продукты.** Главными промежуточными продуктами, применяемыми для осернения, являются аминофенолы, которые могут получаться из нитрофенолов; производные дифениламина, в частности 2,4-динитро-4'-оксидифениламин (II); нитросоединения; амины и аминсульфокислоты нафталинового ряда; индофенолы и азины. В случае полиаминов и аминофенолов, склонных к разложению, рекомендуется исходить из нитросоединений, прибавляя их к раствору полисульфида с тем, чтобы за восстановлением немедленно следовало осернение; такой способ применяется, например, при получении особенно ценного сернистого красителя, Сернистого черного, который синтезируется непосредственно из 2,4-динитрофенола.

Производные дифениламина или лейкоиндофенолы, например соединение II, получают нагреванием соответствующего амина или аминофенола с производным хлорбензола, в молекуле которого в *o,o*-положениях имеются нитрогруппы или нитро- и сульфогруппы. При наличии только одной нитрогруппы в молекуле реакция проводится под давлением или (в лабораторных условиях) при нагревании реагентов в присутствии иода в качестве катализатора.

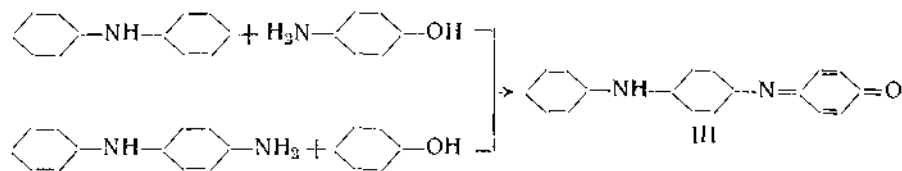


2,4-Динитрохлорбензол (I) легко конденсируется с аминами и аминофенолами в кипящей водной щелочи. Удобным способом является растворение аминофенола в воде, содержащей бисульфит натрия, добавление соединения I с примерно  $1/4$  по весу мела и кипячение в течение 3—4 часов; при охлаждении выпадает соединение II (выход 95%).

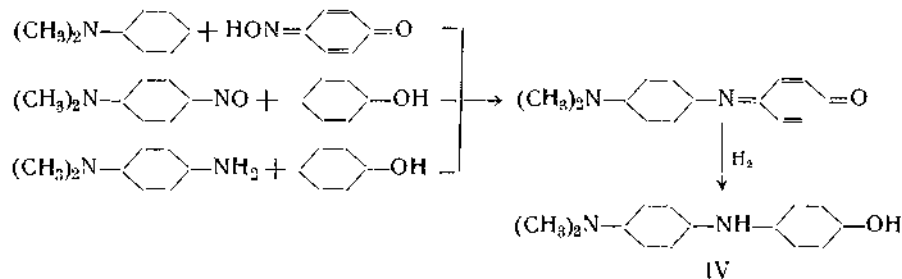
Индофенолы (например, соединение III), требуемые для получения сернистых красителей, получают двумя методами.

<sup>6-8</sup> Подробное описание процессов производства и установок для получения сернистых красителей см. <sup>6</sup> BIOS 983; <sup>7</sup> BIOS 1155; <sup>8</sup> FIAT 1313, II, III.

1. Окисляют смесь *n*-аминофенола и первичного или вторичного амина со свободным *n*-положением либо смесь *n*-диамина и фенола со свободным *n*-положением. В качестве окислителя обычно применяют щелочной гипохлорит и окисление ведут при 0°. Для получения индофенола из дифениламинсульфокислоты можно применять двуокись марганца.<sup>8</sup>



2. Вторичный или третичный амин (например, дифениламин; диметиланилин; карбазол) со свободным *n*-положением конденсируется с *n*-нитрозофенолом в присутствии концентрированной серной кислоты; или *n*-нитрозо-третичный амин подобным же образом конденсируют с фенолом со свободным *n*-положением. Первому методу, с применением *n*-нитрозофенола, отдается предпочтение.



Индофенолы легко восстанавливаются (железом и кислотой; нейтральным или щелочным раствором гидросульфита; сернистым натрием) до лейкосоединений (например, IV). Это восстановление является первой стадией процесса осернения индофенола; часто оказывается более удобным предварительно приготовить лейкосоединение, а осернение проводить как отдельную стадию в производственных условиях. Так, для получения лейкосоединения IV *n*-аминодиметиланилин (173 кг) растворяют в воде (10000 л), прибавляют фенол (120 кг) в воде (400 л), лед (6000 кг) для снижения температуры до 0°, а затем бикарбонат натрия (124 кг) и смесь растворов гипохлорита натрия (1500 л = 213 кг хлора) и едкого натра 33° Вё (225 кг). Температура повышается до 7° и окисление проходит почти мгновенно. Выпавший индофенол отфильтровывают, промывают и нагревают 2 часа при 50—60° с раствором кристаллического сернистого натрия (330 кг) и серы (64 кг) в воде (940 л); лейкосоединение IV, перешедшее в раствор в виде натриевой соли, осаждают,



для чего раствор упаривают, охлаждают до 15° и прибавляют бикарбонат натрия (280 кг). Выход составляет 79%, считая на фенол.<sup>7</sup>

Индофенолы обычно синего цвета, тогда как щелочной раствор лейкосоединения бледно-желтый; обратное окисление достигается легко. Индофенолы нестойкие и очень реакционноспособные соединения. Подобно прочим производным бензохинона и нафтохинона они способны к реакциям присоединения, сопровождающимся замещением в ядре; так, в определенных условиях они реагируют с бисульфитом натрия, образуя сульфокислоты, некоторые из них могут быть применены для осернения.

**Режим осернения.** Режим процесса осернения должен быть точно разработан и должен постоянно контролироваться, так как из одних и тех же исходных продуктов часто получаются красители различных оттенков, в зависимости от взятых пропорций сернистого натрия и серы, растворителя (если он употребляется), от примененных температур и давления и введения металлических солей. Дальнейшие изменения оттенка могут вызываться дополнительной обработкой осерненного продукта, особенно окислением. Более жесткие условия осернения, как правило, вызывают углубление цвета вследствие непрерывного укрупнения молекул за счет внедрения в молекулу атомов серы и образования серусодержащих колец. В условиях современного производства красителей применяются очень чистые промежуточные продукты; поэтому при точном соблюдении производственных инструкций получают однородные продукты неизменного качества.

Главным агентом осернения является полисульфид натрия, получаемый нагреванием сернистого натрия и серы; но для получения некоторых красителей применяется только сера. Установлено, что качество красителя в значительной мере зависит от содержания железа в сульфиде натрия. По спецификации фирмы IG в кристаллическом сульфиде натрия допускается не более 0,03% железа; в тех случаях, когда требовалось еще более низкое содержание железа, применялся полисульфид натрия, приготовленный из едкого натра и серы.<sup>8</sup> Нитросоединения образуют взрывчатую смесь с элементарной серой; водный полисульфид натрия является более безопасным агентом осернения, который дает возможность процессу протекать гладко до желаемой стадии осернения и легко следить за течением реакции. Сернистые красители типа тиазола (аналоги Примулина), к которым относится большое число желтых, оранжевых и коричневых красителей этого ряда, могут получаться плавлением с серой. Сернистые красители получались также пропусканием паров органических соединений над расплавленной серой.<sup>9</sup> Гидросульфид натрия также может быть применен для получения сернистых красителей при высокой температуре; в этих усло-

виях моносульфид превращается в сульфит, тиосульфат и полисульфид, являющиеся эффективными агентами осернения. Имеется указание о применении полисульфида кальция.<sup>10</sup> В процессе осернения нитрофенолов прибавление тиосульфата ускоряет реакцию и дает черные красители, не содержащие несвязанной серы и с улучшенными растворимостью и оттенком.<sup>11</sup> К плаву можно добавлять медные соли (главным образом в виде сульфата) для того, чтобы придать красным красителям желтоватый оттенок, коричневым и фиолетовым — красноватый оттенок, зеленым — желтоватый и черным — зеленоватый. Введение меди в плав также может значительно изменить красящие свойства. Так, при обработке окислителем (например, перекисью водорода) Иммедналевого черного, полученного нагреванием соединения II с сернистым натрием как в порошке, так и на волокне, его черный цвет переходит в синий; если же осернение проводить в присутствии меди, то краситель не изменяет цвета при действии окислителя.

Для изменения оттенка или для направления реакции по другому пути предложены и другие добавки, а именно соли цинка, хрома, магния и железа и сами металлы; соединения молибдена,<sup>12</sup> вольфрама, урана, ванадия, сурьмы, фосфора,<sup>13</sup> ртути<sup>14</sup> и купроцианид калия.<sup>15</sup> Если при получении синих красителей осернением 1,8-нафталиновых производных добавлять соли цинка, то это предотвращает образование примесей коричневого цвета.<sup>16</sup> При плавлении индофенола для получения синего красителя полезно добавлять сульфат закиси марганца.<sup>17</sup> Для полноты окисления, особенно в случае черных красителей, можно вводить окислитель (например, нитрит натрия).

Хотя вода является подходящей средой для большинства процессов осернения, некоторые из них все же лучше вести в спиртовом или водно-спиртовом растворе. Это особенно справедливо для осерненных кубовых красителей, например для Гидронового синего, чистота которых значительно повышается при применении спирта в качестве растворителя; и действительно, иным путем нельзя достичь желаемых оттенков и красящих свойств. Низкая температура (около 80°), при которой проводится осернение в спиртовом растворе, требует более длительного ведения реакции, но этот недостаток с избытком компенсируется чистотой красителя и быстрым его отделением в легко фильтрующейся форме. В качестве растворителей были предложены бутиловый и амиловый спирты, глицерин,

<sup>10</sup> Ellis, ам. пат. 1187614.

<sup>11</sup> du Pont, англ. пат. 364048.

<sup>12</sup> IG, англ. пат. 359254; 359273; 359276.

<sup>13</sup> IG, франц. пат. 707027; 705930.

<sup>14</sup> Болотина, авт. свидетельство СССР 50611.

<sup>15</sup> Wutke, Hagge, ам. пат. 1609927.

<sup>16</sup> Bayer, герм. пат. 116655.

<sup>17</sup> StD, герм. пат. 222406; франц. пат. 406225.

<sup>9</sup> Palmer и сотр., JACS, 62, 1005 (1940); *ibid.* 52, 3388 (1930); ам. пат. 1884762; J. Org. Chem. 15, 177 (1950).

фенол, циклогексанол,<sup>18</sup> целлозольв,<sup>19</sup> керосин<sup>20</sup> и продукт, получаемый нагреванием этилендиамина с серой (одновременно служащий агентом осернения).<sup>21</sup> Бутанол использовался главным образом фирмой IG. Прибавление нитрита натрия к некоторым растворителям значительно сокращает время осернения.<sup>8</sup>

Производственные методы осернения<sup>6,7,8</sup> распадаются на два обособленных класса: 1) нагревание в сухом виде, или запекание, и 2) нагревание реагентов в растворе. Температура процесса осернения является решающим фактором, поскольку изменение температуры значительно отражается на выходе и оттенке конечного продукта. Из одной и той же осерняемой смеси при относительно низких температурах получаются синие, зеленые или коричневые красители, а при высоких температурах — черные красители. Оба процесса можно вести в чугунной аппаратуре, но, ввиду коррозионного характера смесей, осернение было предложено вести в аппаратах из легированной стали, например с содержанием 33% хрома и 2—2,5% углерода, и из других специальных материалов.<sup>22</sup> Запекание, или процесс сухого плавления, проводится при высокой температуре (200—300°), нагревание можно вести голым огнем, или, во избежание местных перегревов, применять масляную рубашку. Необходимо вести энергичное перемешивание смеси; в связи с этим применяются мощные мешалки или специальные вращающиеся печи с шариковой или роликовой насадкой. Для второго пути — процесса конденсации в растворе, обычно применяется реактор емкостью 1150—7750 л, иногда освинцованный, с рубашкой для перегретого пара (под давлением около 7 атмосфер), с механической мешалкой, обратным холодильником, термометром, загрузочным люком и трубой для откачивания и подачи сжатого воздуха. При ведении процесса осернения полисульфидом натрия в водном или спиртовом растворе сульфид натрия и серу сначала дигерируют до получения раствора полисульфида и только после этого добавляют вещество, подлежащее осернению. Осернение в водном и спиртовом растворе с обратным холодильником, с тем, чтобы образование красителя происходило около 100°, особенно ценно для получения сернистых черных, синих из индофенола и фиолетовых из азинов. Обычно достаточно вести нагрев при 100—130°, но если требуется более высокая температура, то процесс ведут под давлением в автоклаве. Нагревание водного или спиртового раствора под давлением приводит иногда к образованию продуктов с улучшенными красящими свойствами. Иммедиазовый черный, полученный этим

путем из 2,4-динитро-4'-оксидифениламина, выделяется в виде кристаллического темно-синего блестящего порошка, интенсивно окрашивающего в черный цвет.<sup>2</sup>

Сернистые красители всегда получают периодическими процессами, но предложены и непрерывные процессы.<sup>23</sup>

За протеканием реакции следят, растворяя отобранную пробу в воде или в водном сернистом натрии и проводя пробную выкраску; можно также осадить краситель и избыток серы кислотой и определить содержание неосерненного амина в кислом фильтрате. В зависимости от природы промежуточных продуктов может применяться обычный метод диазотирования и титрования щелочным β-нафтолом или колориметрические методы, основанные на превращении в азокрасители или индофенолы. В зависимости от процесса осернения и характера красящего вещества применяются различные способы выделения красителя. Продукты запекания можно просто измельчить и установить на тип; можно также подвергнуть их кипячению с раствором едкого натра или сернистого натрия и обработать как продукты, полученные осернением в растворе. Затем краситель можно осадить из щелочного раствора подкислением или окислением воздухом и, если необходимо, высаливанием. Щелочное окисление воздухом, например при осернении оксидиариламинол, дает более яркие цвета.<sup>24</sup> Фильтрация обычно проводится на фильтрпрессе, но при массовом производстве красителя можно применять ротационные фильтры. Раствор красителя в водном растворе сернистого натрия можно сушить в двувальцовой сушилке при атмосферном давлении или в вакууме. Затем краситель измельчают и устанавливают на тип с помощью сульфата или карбоната (или, изредка, фосфата) натрия в качестве разбавителя. Склонность некоторых сернистых красителей воспламеняться в процессе измельчения уменьшается после высушивания их до очень низкой влажности.<sup>8</sup> Сернистые красители могут поступать в продажу в водорастворимой форме; для этого их смешивают с избытком сульфида или гидросульфида натрия и гигроскопическими агентами, например муравьинокислым натрием.<sup>25</sup> Можно приготовить устойчивую дисперсию сернистых красителей в первичных и вторичных алканоламинах.<sup>26</sup>

Для того чтобы предотвратить опасность отравления и рекуперировать серу в виде сульфида или гидросульфида натрия, сероводород, выделяющийся в процессе осернения, улавливают щелочью. Важным моментом в производстве сернистых красителей является также выделение тиосульфата натрия из водной смеси, получающейся при осернении. Упариванием фильтрата, из которого выделен сернистый краситель, можно легко получить тиосульфат

<sup>18</sup> IG, англ. пат. 319860.

<sup>19</sup> Johnson, Strouse and du Pont, ам. пат. 2125924; Lubs, Strouse and du Pont, ам. пат. 1944250; du Pont, англ. пат. 388814; ICI, франц. пат. 772160.

<sup>20</sup> Николаев, авт. свидетельство СССР 40474; National Aniline, англ. пат. 181673.

<sup>21</sup> Norman and Industrial Dyestuff Corporation, ам. пат. 2136016—7.

<sup>22</sup> Пертке, Граевская, Пром. орг. хим. 5, 126 (1938).

<sup>23</sup> Амиантов, Бобровский, авт. свидетельство СССР 54111.

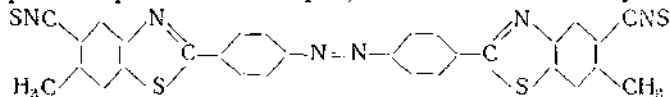
<sup>24</sup> Strouse and du Pont, ам. пат. 2156071; Hess and National Aniline, ам. пат. 2152693.

<sup>25</sup> IG, англ. пат. 419817; 429350.

<sup>26</sup> Collin and American Cyanamid, ам. пат. 2472052.

относительно высокой чистоты; в крупнозаводском производстве таких красителей, как Сернистый черный, рекуперация тиосульфата натрия играет очень большую роль с точки зрения экономичности процесса.

**Сернистые красители, полученные не сернистой плавкой.** Соединения с тиоциано- ( $-\text{CNS}$ ) или ксантоэтильной ( $-\text{CS}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$ ) - группами в молекуле обладают свойствами сернистых красителей, и при применении соответствующих производных ароматического или гетероциклического ряда можно получить красители, обладающие хорошей прочностью к стирке, отбеливанию и свету.<sup>27</sup> Так, диамины, полученные восстановлением продукта нитрования 4,4'-бис-(6-метилбензотиазил-2)-азобензола или окислением нитро-2-(*n'*-аминофенил)-6-метилбензотиазола гипохлоритом в растворе целлозольва, тетразотированы и группы диазония замещены группами  $-\text{CNS}$  или  $-\text{CS}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$ . Полученные продукты растворяют в водном растворе сульфида натрия и применяют как сернистые красители или гидролизуют до дитиолов; последние окисляют, например, *m*-нитробензолсульфокислотой до полисульфидов, которые также применяют в качестве сернистых красителей; они красят в оранжево-желтые цвета хорошей прочностью к стирке, отбеливанию и свету.



Промежуточный продукт может быть также переведен сульфированием в дисульфокислоту, которая, кроме того, может быть получена окислением дегидротиотолуидинмоносульфокислоты. Действуя пятихлористым фосфором на дисульфокислоту, ее переводят в хлорангидрид и конденсируют с тиоцианариламинами или их *N*-замещенными производными. Полученные продукты ведут себя как сернистые красители, так как тиоцианогруппы превращаются в тиол в ванне сернистого натрия. Их можно предварительно подвергнуть щелочному гидролизу и окислить до полисульфидов.

Значительные усовершенствования в производстве сернистых красителей описаны в недавно опубликованных патентах фирм ICI и du Pont.<sup>28</sup> Органические красители или пигменты классов антрахинона, индиго, тиондиго, фталоцианина, тиазола, индофенола, акридина, азина, диоксазина, перилентетракарбоксилимида, дибензопиренхинона, азо- или сернистого нагревают с комплексным соединением хлористого алюминия и однохлористой серы ( $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{S}_2\text{Cl}_2$ ), получаемого нагреванием 20 ч. хлористого алюминия с 42 ч. однохлористой серы при 90—95° в течение 36 часов. Например, фталоцианин меди (50 ч.) прибавляют при комнатной температуре к комплексному соединению (200 ч.), повышают температуру до кипения, добавляют комплексное соединение (200 ч.), после кипячения

<sup>27</sup> Haddock and ICI, ам. пат. 2439804.

<sup>28</sup> Англ. пат. 573831; du Pont, ам. пат. 2369666—8; 2501153; нид. пат. 30698.

в течение 40 минут выливают плав на лед, собирают осадок и промывают горячим разбавленным водным раствором едкого натра. Этот краситель окрашивает хлопок в ярко-зеленый цвет из ванны водного сернистого натрия. К плавку можно добавлять и соли других металлов, например хлористый цинк, хлорное железо или хлористую медь. Индиго (105 ч.) перемешивают с комплексным соединением (161 ч.) в четыреххлористом углероде (1500 ч.) в течение 2 часов при 80°; образуется зеленый краситель для хлопка. Аналогичной обработке были подвергнуты следующие красители: 6,6'-дихлор-4,4'-диметилтиондиго (синевато-красный), карбазол-индофенол (оливково-зеленый), 3,8-диамино-4,7-диметилкридин (красновато-желтый), азокраситель (1-нафтиламин-2-сульфокислота → 2-окси-3-нафтойная кислота) (красный для шерсти), индантрон (голубой) и перилен-3,4,9,10-тетракарбоксо-*N,N'*-дифенилиимид (красный).

В ряду фталоцианинов (см. гл. XXXVII) синие и зеленые красители, способные красить из натрий-сульфидной ванны, получались действием сернистого фосфора на фталоцианины с одной или большим числом хлорсульфоновых групп в молекуле. При нагревании тетрасульфохлорида фталоцианина меди с пентасернистым фосфором в нитробензольном растворе получается зеленый сернистый краситель.<sup>29</sup>

#### ЦВЕТА СЕРНИСТЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Несмотря на то, что синтезировано много сот сернистых красителей, точное строение их мало изучено, и поступающие в продажу красители этого класса обычно классифицируют по цвету. Об относительном значении сернистых красителей различных цветов для промышленности можно судить по данным об их производстве в Соединенных Штатах в 1941 г. (в тыс. кг): черные 7836, синие 1640; зеленые 394; каштановые 365; желтые 256; оливковые 179; рыжевато-коричневые 151; оранжевые 57.<sup>30</sup> Продажные сернистые красители известны под следующими групповыми названиями: Иммедиазовые (C; IG), Криогеновые (BASF), Тиогеновые (MLB), Пирогеновые (Cb), Эклипсовые (Gy), Тиоловые (ICI), Тианалевые (S), Катигеновые (GDC), Калкогеновые (Calco) и Сульфогеновые (DuP).

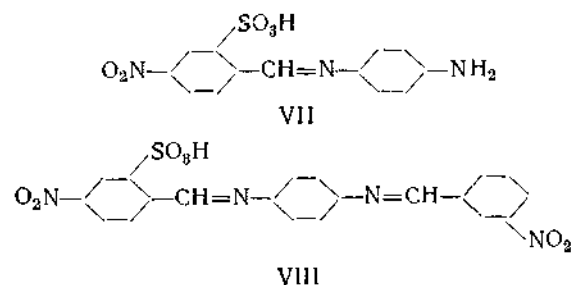
**Желтые, оранжевые, коричневые и оливковые красители.** Эти красители обычно недостаточно прочны к свету и поэтому в ряду сернистых красителей играют второстепенную роль. Они получают главным образом из *m*-толуилендиамина (V), к которому может быть добавлен бензидин (VI). Иммедиазовый желтый D — первый желтый сернистый краситель, имеющий промышленное значение, был получен (Вейнберг и Ланге, 1902; CI 948) нагреванием *m*-толуилендиамина с серой при 190°, последующим нагреванием образовавшегося оранжевого продукта с т. пл. 145° с водным

<sup>29</sup> Wood and ICI, англ. пат. 588696.

<sup>30</sup> U. S. Tariff Commission.

сернистым натрием или едким натром при 110—120° до образования раствора и осаждением кислотой. Если осернение ведется при более высокой температуре (250°), то получается Имедиалевый оранжевый С (С; CI 949). Изменяя количество вводимой серы и ведя осернение при еще более высокой температуре, можно получить желтовато-коричневые красители. Нагревая N-ацилдиамины с серой, получают различные желтые красители. Примером может служить Эклипсовый Желтый G (Gu; CI 951), получаемый нагреванием моно- или диформилпроизводных *m*-толуилендиамин с сернистым натрием и серой в водном растворе и затем при 240°; промежуточные продукты получают действием кипящей муравьиной кислоты на амин.<sup>31</sup> Из продукта осернения моноформил-*m*-толуилендиамин<sup>32</sup> выделено соединение состава  $(C_{17}H_{14}N_4S_{6,27})_n$ . Продукт осернения диформильного соединения рассматривается как полисульфидный комплекс  $(C_{17}H_{12}N_4S_2)_6 \cdot (S-SH)_5 \cdot (S-S-SH)_5$ , который окисляется щелочным раствором перманганата до полисульфофокислоты  $(C_{17}H_{12}N_4S_2)_6 \cdot (SO_3H)_{10}$ .<sup>32</sup> По-видимому, в процессе этой реакции образуется тиазольный остаток (см. дегидротиотолуидин и Примудин), так как для их протекания необходимо наличие боковой алкильной или N-алкильной группы, а сам *m*-фенилендиамин не дает таких желтых и коричневых красителей.<sup>33</sup> Такое осернение может проводиться в две стадии: сначала получают подлинное тиазольное производное, которое затем нагревают (одно или в смеси с ароматическим амином) с сернистым натрием или серой.

Для Пирогеновых желтых (Cb; CI 954), которые были открыты почти одновременно с Имедиалевым желтым D, исходными продуктами служили Шиффовы основания, получаемые конденсацией *m*- или *n*-нитробензальдегида с ароматическими аминами и аминами фенолами. Для этой цели можно применять также и соответствующие дигидросоединения или бензиламины, получаемые конденсацией нитробензилхлоридов с аминами. Так, из соединения VII получались зеленовато-желтые, а из соединения VIII желтые красители.<sup>34</sup>



*n*-Оксиметилениланилин и *n*-нитробензилиден-*n*-аминофенол приводят соответственно к коричневым и оливковым красителям. Алкил-(С<sub>1-4</sub>)-карбанилаты (фенилуретаны), в ядре которых могут быть СН<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> или другие заместители, например С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NH-COOSCH<sub>3</sub>, дают красители от желтого до оранжевого цвета.<sup>35</sup> Из смеси арилдигуанидов с бензидином или с *m*-толуилендиамином получают желтые и оранжевые красители.<sup>36</sup> N-алкилпроизводные бензидина, нафтамины и их сульфокислоты (например, 1-этиламинонафталин-8-сульфокислота) дают желтые и коричневые красители.<sup>37</sup> Криогеновый Желтый R (BASF; CI 953) получен нагреванием 5-амино-2-метилбензимидазола с серой при 200—230° и затем с сернистым натрием при той же температуре; исходный продукт был получен восстановлением 2,4-динитроацетанилида железом в уксусной кислоте. В молекуле красителя имеется свободная аминогруппа, которая может быть диазотирована на волокне. При осернении смеси 5-нитро-2-метилбензимидазола с бензидином образуются желтые красители с более зеленоватым оттенком. Имеются указания, что желтые сернистые красители, полученные из N-алкиларил- или аралкилкарбазолов, предпочтительно в смеси с бензидином или толуидином, обладают прочностью к хлору.<sup>38</sup>

Имедиалевые желтые, оранжевые, желто-коричневые и оливковые красители, выпускаемые фирмой IG, получают плавкой с серой во вращающихся печах. Количество серы и длительность плавки приведены в табл. I.<sup>7</sup> За исключением Имедиалевого желтого G и RR, а также Имедиалевого оливкового GN, которые только дробят и измельчают, остальные плавы под конец кипятят с 11—35%-ным раствором едкого натра в течение нескольких часов. Красители осаждают кислотой, фильтруют и сушат. При получении некоторых из Имедиалевых красителей (например, оливкового FF, желто-оливкового G, зелено-желтого G) плавы растворяют в кипящем растворе сернистого натрия. Для Имедиалевого оранжевого С и RRT водный раствор едкого натра фильтруют, добавляют соль и раствор высушивают в сушильном барабане. Для Имедиалевого желто-коричневого G плавы растворяют в водном растворе сернистого натрия, едкого натра и соли; раствор нагревают при 240°, а под конец при 240—250° во вращающейся печи.

Запеканием смеси *m*-толуилендиамин (80 ч.) и *n*-нитроанилина (48 ч.) с серой (283 ч.) при 200—210° получают Имедиалевый желто-оливковый 3GR; с увеличением пропорции *n*-нитроанилина получают Имедиалевые оливковый 2G и зелено-желтый G. Имедиалевый оливковый 3B образуется при сплавлении с серой *m*-динитробензола; для марки FF экстра применяется *o*-толуидин и

<sup>31</sup> Geigy, герм. пат. 138839; 145762—3.

<sup>32</sup> Mazumdar, Watson, JCS 117, 830 (1920).

<sup>33</sup> Jaekel, ам. пат. 1140745.

<sup>34</sup> Ciba, герм. пат. 135335.

<sup>35</sup> Bigelow and du Pont, ам. пат. 2234018.

<sup>36</sup> Bigelow, Cole and du Pont, ам. пат. 2263562.

<sup>37</sup> Герм. пат. 205104.

<sup>38</sup> Cassella, герм. пат. 475014.

Ассортимент сернистых красителей, выпускаемых фирмой IG

ТАБЛИЦА I

Краситель	Промежуточные продукты	Рецепт осернения	
		количество серы, кг	температура, °C
Имедиалевый желтый D <sup>6</sup>	Соединения V + VI	94 (+ 280 кг Na <sub>2</sub> S · 9H <sub>2</sub> O)	130
Имедиалевый желтый FR <sup>6</sup>	Соединение V + <i>n</i> -фенилендиамин	500	190—225
Имедиалевый желтый FRR <sup>6</sup>	Нитроацет- <i>n</i> -толуидид + соединение VI	220	180—250
Имедиалевый желтый G экстра	Диформильное производное соединения V (100 ч.) + соединение VI (67 ч.)	429	130—245
Имедиалевый желтый GG	Моносульфид соединения V (72 ч.) <sup>39</sup> + соединение VI (72 ч.)	400	170—220
Имедиалевый желтый 3GT	Соединение V (85,5 ч.) + соединение VI (42 ч.) + <i>m</i> -нитроанилин (36 ч.)	600	200—210
Имедиалевый желтый R экстра	Соединение V (117 ч.) + <i>m</i> -фенилендиамин (58 ч.)	600	220—240
Имедиалевый желтый RT экстра	Соединение V (135 ч.)	420	230—250
Имедиалевый желтый 4RT экстра	Соединение V (135 ч.)	480	215—220
Имедиалевый желтый 6RT экстра	Соединение V (80 ч.) + дифталонл- <i>n</i> -фенилендиамин (34 ч.)	480	250
Имедиалевый оранжевый C	2-Нитроацет- <i>n</i> -толуидид (12,3 ч.) + соединение VI (58 ч.)	334	210—215
Имедиалевый оранжевый RRT экстра	Соединение V (213 ч.)	142	180—230
Основа имедиалевого оранжевого FR	Соединение V (160 ч.) + 2,6-толуолдиамин (40 ч.)	450	210—250
Основа имедиалевого оранжевого FRR	Соединение V (36,6 ч.) + <i>o</i> -аминофенол (7 ч.)	428	245
Имедиалевый желто-коричневый G	Соединение V (93,5 ч.) + <i>n</i> -нитроанилин (47 ч.) + <i>n</i> -фенилендиамин (40 ч.)	135	220—230
Имедиалевый желто-коричневый G2 <sup>6</sup>	Соединение V (75 ч.) + <i>n</i> -нитроанилин (63 ч.) + <i>n</i> -фенилендиамин (16 ч.)	380	165—240
Имедиалевый желто-коричневый O	Соединение V (75 ч.) + <i>n</i> -нитроанилин (63 ч.) + <i>n</i> -фенилендиамин (16 ч.)	(кальцинированная сода 1,5 ч.)	165—240
Имедиалевый желто-оливковый O		(кальцинированная сода 1,5 ч.)	
Имедиалевый зелено-желтый O		(кальцинированная сода 1,5 ч.)	

<sup>39</sup> В BIOS 983 упоминается тиомочевина из *n*-ксилидина как промежуточный продукт для Имедиалевого желтого RT.

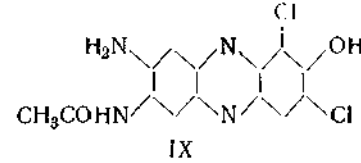
*n*-фенилендиамин. Для приготовления Имедиалевого оливкового GN водный раствор *n*-нитрофенола (150 ч.), сернистого натрия (550 ч.), серы (115 ч.) и гидросульфида натрия (18,5 ч., считая на H<sub>2</sub>S) кипятят, упаривают, нагревают при 290° в течение 17 часов и запекают при 290—300° в течение 7 часов. Имедиалевый оливковый B готовят высушиванием смеси Имедиалевого темно-зеленого B и желто-коричневого G.<sup>6,7</sup>

Дифталонл-*n*-фенилендиамин, необходимый для производства Имедиалевого оранжевого FR, получается нагреванием *n*-фенилендиамин с фталевым ангидридом и водой в присутствии небольшого количества бисульфита натрия при 118° под давлением в течение 18 часов. Запекание смеси *m*-толуилендиамин и *m*-нитроанилин с серой дает Имедиалевый оранжево-коричневый RL; заменяя *m*-нитроанилин 4-нитро-*o*-толуидином, получают марку 3RL.<sup>6</sup>

При осернении *m*-толуилендиамин в присутствии щавелевой кислоты или при осернении предварительно полученного щавелевокислого производного образуются красители (Эклиповый коричневый, Gy; CI 937), красящие в прочные коричневые цвета. Тиокатехин (StD; CI 936) — коричневый краситель, получался нагреванием *n*-аминоацетанилида с сернистым натрием или с серой. Интересно отметить влияние ацетильной группы, поскольку *n*-фенилендиамин в тех же условиях дает зеленовато-черный краситель. При нагревании Тиокатехина с бисульфитом натрия получается растворимый Тиокатехин S.

Тионовый коричневый (K; CI 944) получался из азокрасителя, приготовленного сочетанием диазотированного анилина с *m*-толуилендиамином. Нитроаминодифениламин дает коричневые сернистые красители (например, Сульфировый коричневый, Коричневый для хлопка; CI 938). Имедиалевый темно-коричневый A (C; CI 939) получался из соединения II. Осернение 1,8-динитронафталина, предварительно восстановленного бисульфитом натрия, дает Криогеновый Коричневый A (BASF; CI 940).

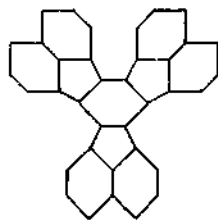
Имедиалевые коричневые (IG) готовят главным образом запеканием с полисульфидом натрия, иногда с добавлением сульфата меди. Имедиалевый катеху BF получается нагреванием азина IX с водным сернистым натрием, серой и сульфатом меди



при 105—107° в течение 30 часов; азин IX готовят обычным окислением смеси 2,4-диаминоацетанилида и 2,6-дихлор-4-аминофенола двуокисью марганца и серной кислотой. Для получения Имедиалевого коричневого BR смесь 1,5-динитронафталина (138 ч.), суль-

фида натрия (585 ч.), серы (238 ч.), крезол (75 ч.), сульфата меди (34 ч.), едкого натра (164 ч.) и соли (200 ч.) запекают при 265° в течение 14 часов. β-Нафтол, едкий натр, сульфид натрия и сера дают при 270—280° Иммедиалевый коричневый Т. Иммедиалевый темно-коричневый S получается запеканием 1,8-динитро-нафталина с серой и сульфидом натрия. Марка GL образуется подобным же образом из 1-амино-5-нафтола; осаждение красителя кислотой дает Иммедиалевый прочный темно-коричневый В. Иммедиалевый темно-коричневый R готовится сухим плавлением соединения II с серой и сульфидом натрия; добавление сульфата меди, едкого натра и декстрозы дает Иммедиалевый темно-коричневый А. Иммедиалевый черно-коричневый А, обладающий хорошей прочностью, но плохой растворимостью, получается осернением бурого угля серой и сульфидом натрия во вращающейся печи; марки G и GN приготавливаются из сырого крезол.<sup>7</sup>

Фирма IG получает новые желтые, оливковые и коричневые сернистые красители со светопрочностью 6—7 осернением декациклена или его нитропроизводных.<sup>8, 40</sup> Этот углеводород является продуктом воздействия серы или окиси свинца на аценафтен при высокой температуре.<sup>41</sup>

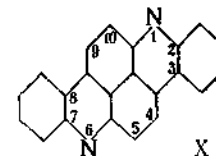


Декациклен

Иммедиалевый катеху 4RL был получен запеканием декациклена с пятикратным весовым количеством серы при 350°. Иммедиалевый катеху RL и желто-коричневый GL получались соответственно из гексанитро- и тринитропроизводных декациклена. Для получения цвета хаки предложено исходить из коронена и нитрокороненов.<sup>42</sup>

Осернение *m*-толуилендиамин, его ацильных производных, *S*-алкилфенолов и 2-метилбензимидазолов недавно изучено Кошиши.<sup>43</sup> Коричневые сернистые красители «прочные к стирке, хлору и свету» получают осернением 9-фенил-1,2,4-трихлор-3(10)-фенотиазона, который образуется при конденсации 2-амино-3-меркапто-

дифенила с хлоранилом.<sup>44</sup> *N*-Фенилпроизводные аминафтаолсульфо-кислот (например, *J*- и *γ*-кислоты) дают коричневые красители «превосходной прочности к свету и хлору».<sup>45</sup> Осерненные смеси фурфуrolа и 1-амино-8-нафтолдисульфокислоты дает коричневые красители.<sup>46</sup> Оливковые и серые красители получают осернением керамидонинов,<sup>47</sup> а темно-коричневые красители — из 4,5,9,10-дибензо-3,8-дизапирена.<sup>48</sup> 2,3,7,8-Дибензо-1,6-дизапирен (X)



получается с 65% -ным выходом окислением 1,5-дианилинонафталина газообразным кислородом в присутствии хлористого алюминия при 320—330°. Сплавление с серой соединения X при 220° дает желтовато-коричневый краситель с хорошей прочностью к свету и стирке и с лучшей прочностью к хлору, чем у Иммедиалевых коричневых; однако его цвет изменяется при хранении.

**Красные и фиолетовые красители.** До сих пор не имеется ни одного сернистого красителя светло-красного цвета, и сомнительно, чтобы с помощью реакции осернения удалось получить ярко-красный краситель. Чисто алые и фиолетовые красители также невозможно получить этим путем, но осернение красных азиновых красителей дает красные и фиолетовые тона с коричневым оттенком. Установлено, что добавление медных и других металлических солей усиливает красный оттенок и повышает прочность. Первым красителем этого типа, выпущенным в промышленном масштабе, был Иммедиалевый каштановый В (С) (Вейнберг, 1900; CI 1012); он получался сплавлением азина XI с сульфидом натрия и серой в присутствии сульфата меди при температуре около 150°. Осернение соединения XI водным полисульфидом натрия в присутствии сульфата меди при 115° дает Иммедиалевый темно-фиолетовый S.<sup>7</sup> Осернение азина из *m*-толуилендиамин и *n*-амнофенола в водном растворе дает Иммедиалевый красно-коричневый 3В; добавление меди приводит к образованию Иммедиалевского бордо G. Иммедиалевый красно-коричневый 6R получается осернением азина из 2,6-дихлор-4-амнофенола и *m*-толуилендиамин в водном растворе; наличие двух

<sup>44</sup> Steiger and American Aniline, ам. пат. 2412922.

<sup>45</sup> Chapman and ICI, англ. пат. 418444.

<sup>46</sup> Perkins and National Aniline, ам. пат. 2182350—1.

<sup>47</sup> Zerweck, Hechtenberg and General Aniline and Film, ам. пат. 23211787.

<sup>48</sup> Zerweck, Schultz, Hechtenberg and General Aniline and Film, ам. пат. 2281968; IG, франц. пат. 872005.

<sup>49</sup> Cleo, Dawson, JCS 1114 (1939).

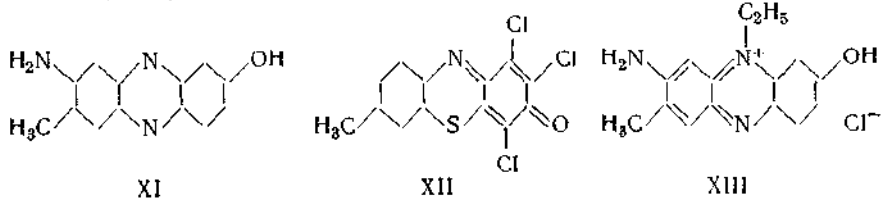
<sup>40</sup> IG, герм. пат. 653675; 655487; General Aniline Works, ам. пат. 2151513.

<sup>41</sup> Dzewoński, Ber. 36, 962 (1903); ibid. 51, 4571 (1918).

<sup>42</sup> General Aniline and Film, ам. пат. 2222482.

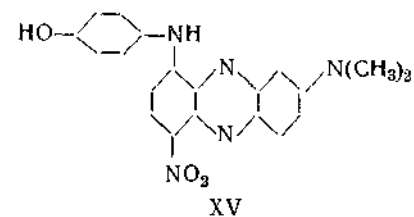
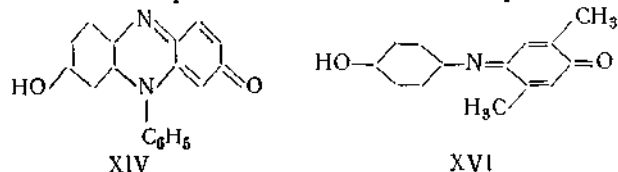
<sup>43</sup> J. Soc. Chem. Ind. Japan 48, 45 (1945) и сл.; Chemical Abstracts 42, 6539 (1948).

атомов хлора сообщает более красный оттенок и яркость. Иммедиа-левый красно-коричневый CL3R получается из тиазона (XII), синте-зированного конденсацией 3-меркапто-*n*-толуидина с хлоранилом.<sup>7</sup> Иммедиа-левый красно-коричневый CL4B является аналогичным кра-сителем, полученным из *n*-фенетидинового аналога соединения XII.<sup>8</sup>

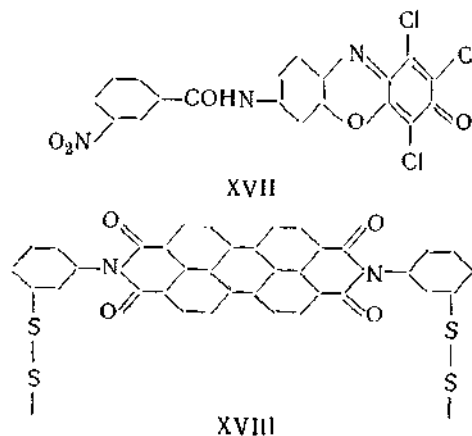


При сплавлении азина XIII (250 кг 10%-ной пасты), полученного из 4-этиламино-*o*-толуидина и *n*-нитрозофенола, в течение 15 часов при 190° с кристаллическим сернистым натрием (181 ч.), серой (408 ч.) и сульфатом меди (32 ч.) получается Иммедиа-левый пур-пурный С; смесь упаривается до достижения требуемой точки кипения.<sup>6</sup> Один из наиболее красных сернистых красителей, Тиоеновый пурпурный (MLB) (Шмидт 1905; CI 1010) получен нагреванием азинового красителя XIII с водным сульфидом натрия при 115—135° с обратным холодильником или в автоклаве. Тионолевым пур-пурный 2В (Лео; CI 1009) получался осернением азина, образовав-шегося при окислении индофенола, синтезированного из *n*-нитрозо-фенола и продукта конденсации *m*-толуиленадиамина и бисульфит-ного соединения формальдегида. В реакционную смесь можно до-бавлять соли меди, кобальта или никеля.<sup>50</sup> С повышением темпера-туры плавки эти бордо-красные красители приобретают более синий оттенок.

Сафранол (XIV), который может быть получен конденсацией *n*-нитрозофенола с *m*-оксидафениламином или щелочным гидроли-зом феносафранина, дает сине-фиолетовые красители. Тиоеновый фиолетовый В (MLB; CI 1008) также является красителем этого типа. Тионовые фиолетовые (К) (CI 1007, 1010) готовились осернением различных феносафранинов и розиндулинов с гидроксильными группами в молекуле. Осернение таких азinov, как соединение XV, или таких индофенолов, как соединение XVI, дает красители, кра-сящие в интенсивный фиолетовый цвет, очень прочный к стирке.<sup>51</sup>



Иммедиа-левый коринф В (Тиоеновый темно-красный G, R; ICI 1011) является продуктом осернения в водном растворе 2,4-динитро-2'-оксидафениламина и его 5-хлорпроизводного; этот краситель непрочен и изготавливается только для подцветки.<sup>6, 7</sup> Иммедиа-левый фиолетовый 2В получается осернением индофенола, синтезирован-ного из 2,4-диаминоацетанилида и *n*-нитрозофенола; смесь индофе-нола (480 кг 25%-ной водной пасты), кристаллического сернистого натрия (530 кг), серы (205 кг) и воды (100 л) кипятят с обратным холодильником 30 часов при 110° (точка кипения, достигнутая упариванием реакционной смеси); краситель высаливают и фильтруют; отжатый осадок замешивают с разбавленным раствором едкого натра и окисляют продуванием через раствор воздуха.<sup>6</sup> Осернение 4-амино-3-метил-4'-оксидафениламина (200 кг) сернистым натрием (266 кг 60%-ного) и серой (429 кг) в кипящем бутаноле (1250 л) в течение 60 часов дает Иммедиа-левый индон фиолетовый В. При осернении оксазина (XVII) получается Иммедиа-левый фиолетовый 3ВL, яркий краситель с высокими красящими свойствами.<sup>8</sup>



Новый тип красного сернистого красителя (XVIII) образуется из бис-*n* или *m*-аминофениламида 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты. Тетразотирование такого диамина и последующая обра-ботка щелочным раствором тиоцианата приводит к образованию бис-тиоцианопроизводных. В результате гидролиза до меркаптана и последующего окисления получается красный сернистый краси-

<sup>50</sup> V Hies, J. Soc. Dyers Colourists 29, 316 (1913).

<sup>51</sup> Kalle, герм. пат. 244157; 152373; 160790; 160816; 165007; Cassella, герм. пат. 191863.



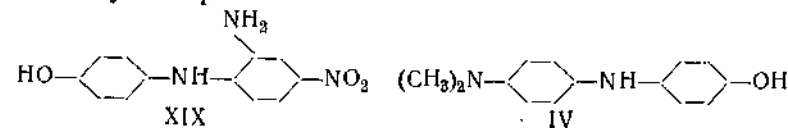
тель, который может наноситься обычным путем из ванны сернистого натрия; по имеющимся данным он ярче и прочнее всех ранее известных сернистых красителей.<sup>52</sup>

**Синие и зеленые красители.** Синие сернистые красители являются технически важными и по производству занимают второе место после черных красителей.

Калишер (1897) наблюдал, что при окислении Имедиалевого Черного FF в порошок или на волокне перекисью водорода образуется синий краситель (Имедиалевый синий С; CI 988). Окисление самого красителя можно осуществить суспендированием продукта осернения в водной щелочи и пропусканием воздуха при 40—45° до получения желаемого оттенка. Таким способом получают Имедиалевый прямой синий В экстра и RL экстра (IG).<sup>6</sup> Так, для получения Имедиалевого синего В индофенол (II; 1500 кг), кристаллический сернистый натрий (3300 кг), серу (1760 кг в виде раствора тетрасульфида натрия, 3900 л) и серу (540 кг) нагревают 3 часа при 106° и после прибавления соли (250 кг) еще 10 часов при 109—110°. Плав разбавляют до 9000 л и краситель отфильтровывают. Отжатую пасту разбавляют водой до 12000 л, смешивают с 1050 л 28,8%-ного раствора едкого натра и пропускают воздух в течение около 16 часов; реакция экзотермическая, и температура поддерживается на уровне 40—45° охлаждением с помощью змеевика. Краситель высаливают и отфильтровывают. Отжатую пасту смешивают с кальцинированной содой и однородную пасту (40—45% твердых веществ) сушат во вращающейся печи. Имедиалевый синий RL готовят подобным же образом, но в иных условиях осернения и окисления.<sup>6</sup> Если вести осернение соединения II в тех же условиях, которые применяются для получения Имедиалевого синего RL, обрабатывать образовавшийся продукт при 95° в течение 5 часов раствором «дитиогликолевой кислоты», приготовленной из хлоруксусной кислоты и полисульфида натрия и затем окислить продукт конденсации, то образуется Имедиалевый прямой синий 3RL, который красит в синий цвет с значительно более красным оттенком, чем Имедиалевый синий RL.<sup>8</sup>

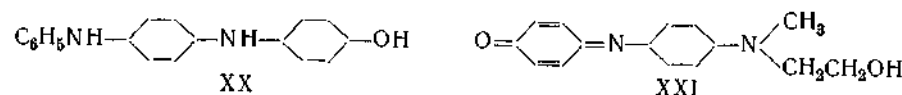
Из красновато-синих сернистых красителей раньше всех был открыт Пироговый прямой синий (Cb) (Бертшман, 1900; CI 956), полученный из дифениламинопроизводного XIX или из его исходного продукта — динитросоединения II — нагреванием с тетрасульфидом натрия и спиртом при 145° в автоклаве. По имеющимся данным последующая обработка перекисью водорода повышает прочность синева-фиолетовых окрасок к хлору, свету и моющим средствам.<sup>53</sup> Если вести осернение при 170°, то образуется Пироговый серый, не подвергающийся дальнейшему окислению. При нагревании соединения XIX с сероуглеродом и осернении образующегося

тиокарбамида получается синева-серый краситель, Тионовый синий В (K; CI 962), переходящий на волокне под действием перекиси водорода в чисто синий. Последующая обработка четыреххлористым оловом повышает его прочность.<sup>54</sup> Однако первым чисто синим сернистым красителем был Имедиалевый чисто синий (C) (Вейнберг и Герц, 1900; CI 957), приготовленный нагреванием лейкоиндофенола IV с сернистым натрием и серой в водном растворе при 110—115°. Имедиалевый ярко-синий CLB (IG) производится теперь осернением лейкоиндофенола IV (660 кг) кристаллическим сернистым натрием (960 кг) и серой (572 кг в виде жидкого тетрасульфида и серы) в кипящем спирте (660 кг) в течение около недели. Спирт стгоняется, остаток разбавляется водой и краситель осаждается пропусканием воздуха и последующим прибавлением соляной кислоты (60 кг). Все еще щелочную суспензию разбавляют, фильтруют и краситель сушат при 60°.<sup>7</sup>



Для получения Эклипсового синего (Gy) (Ris, 1901; CI 958) лейкоиндофенол IV переводили действием сульфита натрия в сульфокислоту, осерняли натриевую соль кристаллическим сернистым натрием и серой при температуре около 140° и осаждали краситель воздухом, перекисью водорода или щелочным раствором гипохлорита. Чисто синие окраски на хлопке очень прочны.<sup>55</sup> Бисульфитное соединение  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{S} \cdot \text{NaHSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  было первым кристаллическим производным, полученным из сернистых красителей,<sup>56</sup> но Гнейм и Боте<sup>57</sup> получили аналитические данные, не согласующиеся с этой формулой.

Индофенол из *n*-аминофенола и *o*-толуидина, являющийся исходным продуктом для Имедиалевого фиолетового В, дает с водным полисульфидом натрия синие красители, Имедиалевый Индон В, R, 2R (CI 959); различные оттенки вызываются небольшими изменениями в условиях осернения. Эти красители имеют замечательное сродство к хлопчатобумажному волокну.<sup>58</sup> Аналогичным красителем, полученным из соединения XX, является Пироговое индиго (Cb; CI 961); осернение производится пятисернистым натрием в спиртовом растворе при температуре около 120° под давлением.



<sup>54</sup> Kalle, герм. пат. 139099.

<sup>55</sup> Geigy, герм. пат. 129325.

<sup>56</sup> Cassella, герм. пат. 134947.

<sup>57</sup> J. prakt. Chem. 69, 169 (1904).

<sup>58</sup> Cassella, герм. пат. 199963.

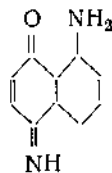
<sup>52</sup> Haddock and ICI, англ. пат. 547853.

<sup>53</sup> Cassella, герм. пат. 137784.



Имедиалевый индон BBF и IBN — красители фирмы IG — получены из одного и того же промежуточного продукта XX. Другими примерами Имедиалевых синих из лейкоиндофенолов являются: Имедиалевый новый синий BL (*n*-нитрозофенол + дифениламин-4-сульфокислота); Имедиалевый новый синий FBL (*n*-аминофенол + дифениламин-4-сульфокислота); Имедиалевый новый синий G и Имедиалевый индоген BT (фенол + *n*-аминофенол); последний является подлинным индофенолом, отличающимся от других красителей, являющихся индоанилами; Имедиалевый новый синий 3GL (*n*-нитрозофенол + дифениламин-*o*-карбоновая кислота). Имедиалевый новый синий 4GL, продукт осернения соединения XX, и Имедиалевый новый синий 6GL, продукт осернения индофенола из 4-ацетаминодифениламина, являются новыми красителями, без бронзового отлива в темных выкрасках, но несколько менее прочные к стирке, чем другие Имедиалевые синие. Красители, полученные аналогичным способом из 4-ацетаминодифениламин-2-карбоновой кислоты и 2-сульфокислоты, очень прочны к свету. При получении индофенолов окислением смеси сульфированных дифениламинов с *n*-аминофенолами, решающее значение имеет качество двуокиси марганца, применяемой для окисления.<sup>8</sup>

Синие красители с более зеленоватым оттенком получают из нафталиновых производных. Осернение в водном растворе лейкоиндофенола из смеси Клеве кислот и *n*-аминофенола дает Имедиалевый зелено-синий CV; применяя Клеве-6-кислоту, получают Имедиалевый хром синий;<sup>7</sup> Имедиалевый индоген RCL готовится из соединения XXIV.<sup>6</sup> Продукт осернения 1,5-динитронафталина в присутствии хлористого цинка одно время выпускался под маркой Меланогеновый синий (MLB; CI 965). Этот краситель изготавливается также осернением промежуточного продукта (возможно соединения XXII)

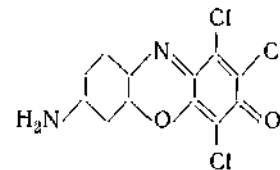


XXII

для Нафтазарина, полученного растворением динитронафталина в теплой концентрированной серной кислоте, обработкой раствора сернистым металлом, разбавлением и осаждением хлористым цинком. Меланогеновый синий красит в зеленовато-синий цвет, переходящий в сине-черный при последующей обработке сульфатом меди. Криогеновые синие (BASF; CI 964) — аналогичные красители, получаемые из смеси 1,5- и 1,8-динитронафталина. Синие сернистые красители, применяемые как кислотные красители для

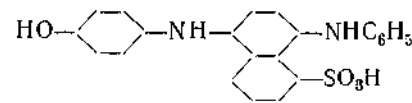
шерсти, получались сплавлением  $\alpha$ -нафтиламин-4,8-дисульфокислоты или 4,6,8-трисульфокислоты с серой и щелочью.<sup>59</sup>

Имедиалевый новый синий 5R, дающий «необычайно яркую и интенсивную окраску», образуется путем осернения оксазина (XXIII).<sup>8</sup>



XXIII

Зеленые красители обычно получают добавлением медной соли к реакционной смеси при осернении соответствующих промежуточных продуктов. Так, при осернении *n*-аминофенола получается Черный Видаля, а при действии на реакционную смесь водного полисульфида натрия и сульфата меди образуется Итальянский зеленый (CI 1002).<sup>60</sup> При действии слабых окислителей его цвет переходит в сине-черный, а под действием сильных окислителей он совсем обесцвечивается; это свойство может быть использовано для вытравочной печати. Имедиалевый темно-зеленый B (IG) готовят кипячением *n*-нитрофенола с водным полисульфидом натрия.<sup>6</sup> Эклипсовый зеленый G (GY) (Ris, 1901; CI 1004) получают из сульфокислоты индофенола IV; добавка медной соли приводит к образованию зеленого красителя вместо синего. Зеленые красители, получаемые осернением индофенолов с ациламиногруппой в молекуле, обладают особо высокой светопрочностью.<sup>61</sup> Осернение индофенола из  $\alpha$ -нафтиламина и *n*-аминофенола водным сернистым натрием и медью дает Имедиалевый зеленый G. Имедиалевый зеленый BB (C) (Имедиалевый ярко-зеленый B, IG; Пирогеновый зеленый G, Cb) (Бённигер, 1904; CI 1006), содержащий медь, связанную с органической молекулой, получается нагреванием лейкоиндофенола (XXIV; из *n*-аминофенола и фенол-пери-кислоты)



XXIV

с сульфидом натрия, серой и сульфатом меди в водном растворе.<sup>62</sup> Применяя большее количество меди, получают более желтую марку (Имедиалевый зеленый GG); смесь соединения XXIV (200 кг), кристаллического сернистого натрия (560 кг), серы (208 кг) и

<sup>59</sup> Kalle, франц. пат. 471230.

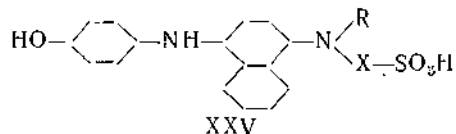
<sup>60</sup> Lépetit, Dollfus, Gansser, герм. пат. 101577.

<sup>61</sup> IG, англ. пат. 504835.

<sup>62</sup> Böniger and Sandoz, англ. пат. 11863; ам. пат. 776885.

сульфата меди (40 кг) кипятят с обратным холодильником при 109° в течение 20 часов; после разбавления краситель осаждают воздухом, фильтруют и сушат. Применяя несколько иные условия осернения, получают Иммедиазовый ярко-зеленый G (или Иммедиазовый зеленый GG экстра). Марка 5G образуется из толильного аналога соединения XXIV.<sup>6</sup> Иммедиазовый зеленый 2B (IG) готовят по способу, подобному примененному для получения Иммедиазового ярко-зеленого B, но без прибавления меди.<sup>6</sup> Тиононовый ярко-зеленый GG конц. (LBN) получается кипячением соединения XXIV с водным сульфидом натрия и медным порошком (или сульфатом меди) при 120° в течение 20 часов. Этот краситель «особенно прочен к свету и стирке».<sup>2</sup> Это наиболее ценные зеленые сернистые красители. Ярко-зеленый краситель, получаемый осернением индофенола из *N*-*n*-ацетаминофенил-1-нафтиламина и *n*-аминофенола, более прочен к стирке, чем Иммедиазовый зеленый GG, и запланирован к производству фирмой IG.<sup>8</sup>

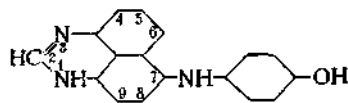
Индофенолы из 1-нафтиламин-6-, 7- и 8-сульфамидов, карбоксифенил-1-нафтиламина и *n*-оксиэтилфенил- $\alpha$ -нафтиламина подвергались осернению, по-видимому, для повышения растворимости в красильной ванне.<sup>63</sup> Синие и зеленые сернистые красители для шерсти и шелка готовились<sup>64</sup> осернением  $\omega$ -сульфоалкиламина типа XXV



XXV

в присутствии медной соли; R—H или алкильная группа, X—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и т. д.; фенольный остаток может содержать один или два атома галоида.

Индофенол из 2-анилиноакридоны и *n*-нитрозофенола дает зеленый светопроочный краситель.<sup>65</sup> Пиримидиновые (1,3-*перу*-нафтодiazиновые) производные типа XXVI



XXVI

дают зеленые красители. Иммедиазовый зеленый BT экстра получается кипячением смеси этанольного раствора соединения XXVI (230 кг 31,5%-ной водной пасты), сульфида натрия конц. (75 кг) и серы (72 кг) в течение 60 часов; этанол отгоняют и остаток на-

<sup>63</sup> du Pont, ам. пат. 2344625; Chapman, Waddington and ICI, англ. пат. 406280; IG, англ. пат. 490067.

<sup>64</sup> Bigelow and du Pont, ам. пат. 2335381.

<sup>65</sup> IG, франц. пат. 892409.

гревают при 102—103° в течение 12 часов. Иммедиазовый зеленый МК экстра готовится подобным же образом из 2-метилпроизводного соединения XXVI.<sup>7</sup> Оба эти красителя производились в небольшом количестве фирмой IG.

При осернении тиофенола из 1-амино-5-нафтола и *n*-аминофенола раствором полисульфида натрия получается краситель Иммедиазовый прочно-светло-серый B.<sup>7</sup> Плавление 3,5,8,10-тетрахлорпирен-1,6-хинона с полисульфидом натрия дает зеленовато-серый краситель, пригодный для окраски военной формы.<sup>8</sup>

**Черные красители.** Производившиеся ранее черные сернистые красители, например Черный Видаля FF из *n*-аминофенола и Иммедиазовый черный FF экстра (Иммедиазовый черный V экстра, IG) из 2,4-динитро-4-оксидифениламина, в данное время более или менее полностью вытеснены более дешевым и прочным черным красителем, получаемым осернением 2,4-динитрофенола.<sup>66</sup> Этот краситель, Сернистый черный T (CI 978) (Иммедиазовый черный NN, Тионоловый черный, Пирогеновый глубоко-черный и т. д.) производится всеми ведущими красочными фирмами и продается под различными марками, отличающимися по оттенку и физическому состоянию красителя. Сернистый черный является не только самым важным сернистым красителем, но по выпускаемому количеству (свыше 10 000 т в год) занимает первое место среди красителей любого класса. По данным о производстве красителей в США за 1941 г. более 10% общего тоннажа тысячи и более выпускаемых красителей приходилось на долю Сернистого черного. Промышленное значение красителя объясняется легкостью его получения, дешевизной, прочностью и хорошими красящими свойствами. Глубокие черные окраски на хлопке достигаются, если окраски, полученные обычным путем из сернисто-натриевой ванны, подвергнуть окислению воздухом. Этот краситель отличается «замечательной прочностью к свету, к кислотам, щелочам, моющим веществам и валке». В большинстве случаев прочность к свету равна 7, а к другим воздействиям, за исключением хлора, порядка 4—5. Прочность к хлору мала, как и у других сернистых красителей. Одним из недостатков некоторых сернистых черных красителей является склонность к выделению серной кислоты при хранении и на окрашенном материале. В результате имеется опасность ослабления хлопчатобумажного волокна. Особенно легко окисляются и ослабляют волокно Сернистые черные, подвергшиеся обработке медными солями после перекрестного крашения полушерстяной ткани с кислотными красителями для улучшения яркости и оттенка. Были предложены методы (например, обработка слабой щелочью), устраняющие или сводящие до минимума это действие; однако в данном случае речь идет, по-видимому, о качестве красителя, так как можно приготовить сернистый черный

<sup>66</sup> AGFA, герм. пат. 127312; 127835; Sandoz, герм. пат. 136016; StD, герм. пат. 218517; Vidal, англ. пат. 141759.

краситель, свободный от этого недостатка.<sup>67</sup> Ослабление волокна под действием Сернистых черных можно также частично предотвратить полным окислением красящего вещества внутри волокна.

Хотя 2,4-динитрофенол, сульфид натрия и сера применяются в производстве различных марок красителей типа Сернистого черного Т, красители эти с химической точки зрения далеко не идентичны; строение (все еще не установленное) и состав (включая содержание серы) меняются в зависимости от условий осернения. Роу<sup>68</sup> высказал предположение, что вероятный механизм реакции включает образование 4-нитро-2-аминофенола, который может немедленно конденсироваться с серой или подвергаться дальнейшему восстановлению до диамина, так как, исходя из 4-нитро-2-аминофенола или 2,4-диаминофенола, получают различные продукты. Динитрофенол готовят гидролизом 2,4-динитрохлорбензола (не содержащего воды и кислоты; т. застыв. выше 47°) кипящим раствором едкого натра; продукт может подвергаться осернению без выделения фенола; можно непосредственно использовать и хлорпроизводное, которое обрабатывают смесью водного раствора едкого натра, сернистого натрия и серы.

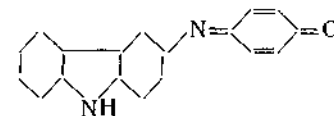
В типичных условиях осернение проводится следующим образом: 1) нагревают динитрофенол (1 ч.) с сернистым натрием (2 ч.) при 140° до полного восстановления; прибавляют серу (1 ч.) и сернистый натрий (2,5 ч.) и нагревают досуха при 140°; 2) кипятят раствор динитрофенола (30 ч.), кристаллический сернистый натрий (125 ч.) и серу (45 ч.) в воде (150 ч.) с обратным холодильником при 103—106° в течение 25—40 часов; 3) нагревают указанный выше водный раствор, но при температуре около 160° под давлением. Применение давления сокращает время осернения и дает небольшую экономию пара и серы, но при атмосферном давлении получают Сернистые черные такого же хорошего качества. Для изменения оттенка на более красноватый или зеленоватый (различные марки Иммедиалявого черного, как-то: AWL экстра, ML экстра прочный MO, MOR, MORR экстра прочный) устанавливают определенный режим осернения и вводят добавки пикраминной кислоты, динитрокрезолов, β-нафтола и т. д. Так, для получения черных красителей с более красноватым оттенком прибавляют пикриновую кислоту. Краситель выделяют путем окисления воздухом, и он может быть очищен повторным растворением в водном сернистом натрии и переосаждением. В целях получения красителя в легко растворимой форме для установки на тип раствор красителя в водном сернистом натрии сушат в двувальцовой сушилке. Имеется сообщение о получении Сернистого черного непрерывным пропусканием смеси динитрофенола, серы, водного раствора едкого натра и сернистого

натрия через реакционную зону, в которой смесь пребывает в течение 10—15 минут при 150—160°.<sup>69</sup>

Сернистый черный, лучше выбирающийся из раствора, получается суспендированием красителя в воде, содержащей от 0,1 до 1 ч. цианида или тиоцианата щелочного металла при pH 8—9,5 и пропусканием воздуха при 65°.<sup>70</sup> При конденсации восстановленных Иммедиалявых черных (из ди- или тринитрофенола) с формальдегидом в молекулу красителя вводят —SCH<sub>2</sub>OH-группы; полученные продукты сравнительно мало ослабляют прочность волокна.

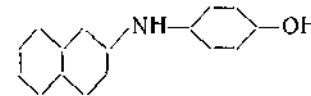
Черные сернистые красители получены также из динитронафталинов и динитроантрахинонов.

При осернении карбазол-индофенола (XXVII)



XXVII

(см. гл. XXXVI, Гидроновый синий) полисульфидом натрия и сульфатом меди кипячением в бутанольном растворе с обратным холодильником получают черный сернистый краситель Индокарбонный SH, более прочный к хлору (3), чем Сернистый черный Т.<sup>71</sup> Индокарбонный CL готовят осернением N-*n*-оксибензил-β-нафтиламина (XXVIII)



XXVIII

смешанного приблизительно с 2,6% 4,4'-диоксидифениламина и 5% фенола, сульфидом натрия и серой в кипящем бутаноле. Индокарбонный CLG получают нагреванием соединения XXVIII (90 ч.), *n*-нитрофенола (6 ч.) *m*-толуиленадиамина (4 ч.), едкого натра (89 ч.) и серы (196 ч.) в бутаноле (450 ч.) с обратным холодильником при 110° в течение 30 часов. Затем прибавляют нитрит натрия (90 ч.) и смесь снова кипятят с обратным холодильником 1—2 часа, разбавляют водой и перегоняют с паром для удаления растворителя. После отделения красителя на фильтрпрессе отфильтрованную пасту экстрагируют водой (200 ч.) и подкисляют концентрированной соляной кислотой (50 ч.) при 60°. Краситель отфильтровывают, промывают и сушат в вакууме; выход 341 ч.

<sup>69</sup> Кузнецов, Силян, Агальцов, авт. свидетельство СССР, 67125.

<sup>70</sup> Bigelow, ам. пат. 2418816.

<sup>71</sup> Ballauf, Muth, Schmelzer and Bayer, герм. пат. 422168; Ballauf, Muth, Schmelzer and IG герм. пат. 431221; Merle and Kalle, герм. пат. 432177; Maximilian, Schmidt, Merle and Kalle, герм. пат. 450864.

<sup>67</sup> Whittaker, Wilcock, Dyeing with Coal-tar Dyestuffs, 5th ed., London, 1949.

<sup>68</sup> J. Soc. Dyers Colourists 33, 9 (1917).

Подобные красители (Индокарбоновый CL высшего сорта для печати; Индокарбоновый IB для печати) готовят осернением смеси соединений XXVII, XXVIII и небольшого количества *m*-толуиленди-амина. Индокарбоновый яркий CLB готовят осернением смеси соединений XXVII (8 ч.), XXVIII (64 ч.) и *p*-нитрофенола (8 ч.) с едким натром (70 ч.) и серой (157 ч.) в кипящем бутаноле; продукт обрабатывается так же, как Индокарбоновый CLG.<sup>6</sup>

### СВОЙСТВА СЕРНИСТЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

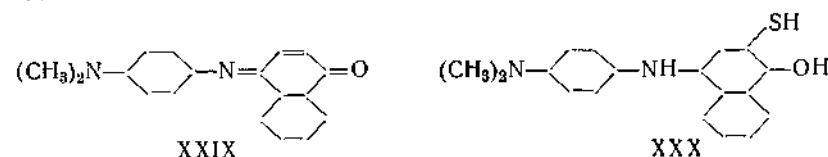
Сернистые красители требуют очень тщательного хранения: в закрытых сосудах, на холоду, в сухом месте. Но даже при соблюдении этих мер предосторожности красители не могут храниться в течение неограниченного времени, так как они постепенно разлагаются. Поэтому перед употреблением красителей их качество проверяют пробной выкраской.

Хотя сернистые красители получают из различных промежуточных продуктов и в различных условиях, они очень близки по реакционной способности и по красящим свойствам, которые зависят главным образом от содержания серы в виде сульфидных и дисульфидных связей или в виде тиазоловых или тиазиновых колец. Сернистые красители растворимы в водном сульфиде натрия, в котором обычно образуют коллоидные растворы. При повторном окислении, чаще всего кислородом воздуха, красители регенерируются. Они нерастворимы в воде, разбавленных кислотах и в обычных органических растворителях. Продажные красители могут содержать составные части, растворимые в воде и в щелочи.<sup>72</sup> Образец сернистого красителя может частично растворяться в воде или в щелочи вследствие неполного окисления меркаптогруппы и наличия щелочи или сульфида натрия. Красители с аминогруппой в молекуле могут растворяться в кислотах и красить шерсть подобно основным красителям.

Многие сернистые красители растворимы в концентрированной серной кислоте, водном едком натре, горячем пиридине и горячем акилине; характерное окрашивание этих растворов используется иногда для идентификации красителя и для расшифровки смесей. При исследовании растворимости сернистых красителей, особенно в нитробензоле, анилине, пиридине и подобных растворителях, необходимо иметь в виду возможность взаимодействия между красителем и растворителем. Это относится также к обработке неорганическими реактивами, например кислотами, щелочами, а также сульфитом, сульфидом и гидросульфитом щелочного металла. Даже при обработках, после которых краситель может быть позднее регенерирован, растворимая часть является, вероятно, производным красителя или продуктом его расщепления. Восстановление красителей (по-

лученных, например, из дифениламина) цинком в уксусной кислоте или хлористым оловом в соляной кислоте часто приводит к разложению, на которое указывает выделение сероводорода. Щелочные восстановители могут выделять аммиак и вызывать глубокие изменения в структуре красителя. При подкислении продукта щелочного восстановления выделяется большое количество сероводорода. Например, из очищенного Сернистого черного при этом выделяется половина содержащейся в нем серы, что можно установить абсорбцией выделившегося сероводорода избытком титрованного раствора иода. Сернистые красители легко реагируют с хлором, дымящей азотной кислотой, бихроматом и другими окислителями, с образованием кислородсодержащих производных, двуокиси серы, трехокси серы или сульфатов, в зависимости от условий ведения процесса.

Сернистые красители аморфны и их рентгенограммы характерны для некристаллических веществ.<sup>73,74</sup> Вероятно, единственным сернистым красителем, полученным в кристаллическом виде, является Тиофор индиго (Карл Егер),<sup>2</sup> который готовится осернением индофенола (XXIX) и кристаллизуется из бензола в мелких призмах с медным блеском.



Принимая во внимание, что красители, обладающие характером индофенола, легко гидролизуются кислотами, лейкопроизводным красителей приписывается строение XXX. В отличие от большинства сернистых красителей Тиофор индиго растворяется в органических растворителях, например в эфире. Раствор в водном сернистом натрии окрашен в бледный зеленовато-желтый цвет.

Хотя процесс производства красителей регулируется и стандартизируется для того, чтобы получать однородное красящее вещество с определенными красящими свойствами, природа процесса осернения указывает, что сернистый краситель, по-видимому, состоит из смеси соединений с разными размерами молекул, с различным содержанием серы и иными свойствами. Образование смесей в процессе осернения доказано Джонсом и Рейдом,<sup>74</sup> Фирц-Давидом и Бернасconi.<sup>73</sup> Джонс и Рейд тщательно следили за тем, чтобы в каждом опыте температура, время и другие условия осернения были идентичны; тем не менее содержание серы в красителях, полученных в разных опытах, колебалось в пределах 3—12%. Фирц-Давид и Бернасconi испытали три образца Пирогенового индиго:

<sup>72</sup> Ср. Хайлов, Иванова, Хлопчатобумажная промышл. 7, № 11, 46 (1937).

<sup>73</sup> Fierz-David и сопр., *Helv. Chim. Acta*, 15, 287 (1932); *ibid.* 16, 585, (1933); *J. Soc. Dyers Colourists* 51, 50 (1935); *Naturwissenschaften* 20, 945—7 (1932).

<sup>74</sup> Jones, Reid, *JACS* 54, 4397 (1932), и сл.

1) из производственного плава; 2) из готового продукта с того же производства; 3) аналогичный французский краситель Иммедиалевый индон JBN. После тщательной очистки были получены следующие суммарные формулы 1)  $C_{36}H_{20}N_4S_5O_3$ ; 2)  $C_{36}H_{20}N_4S_5O_5$  и 3)  $C_{36}H_{22}N_4S_3O_5$ . Некоторые продажные красители получаются из смеси промежуточных продуктов, и установка на тип готового красителя производится только по красящим свойствам. Малая растворимость, склонность к взаимодействию с реагентами и растворителями, которые могут быть использованы для очистки, и неспособность к кристаллизации не позволяют выделять сернистые красители в химически чистом виде.

Для некоторых красителей, особенно синего и зеленого цветов, условия осернения могут быть так стандартизованы, что в идентичных условиях проведения опыта достигается полная воспроизводимость результатов. Полученный краситель красит в один и тот же тон как из свежей, так и из стоявшей ванны, а также из истощенной ванны. На этом основании Фирц-Давид разработал схему очистки этих красителей, по которой примеси удаляются последовательной исчерпывающей экстракцией разбавленной соляной кислотой, разбавленным аммиаком, водой, спиртом и эфиром. Несколько синих и зеленых красителей, например Пирогеновое индиго, Иммедиалевый чисто-синий, Иммедиалевый индон и Гидроновый синий были очищены таким способом, но молекулярные веса их не были определены и однородность соединений не была проверена ни хроматографическим, ни иным путем. Несмотря на неизбежное несовершенство такого способа, Фирц-Давиду удалось приписать этим красителям строение, в значительной мере объясняющее их свойства. Многие сернистые красители (например, Сернистый черный) не поддаются очистке по способу Фирца-Давида, так как на определенной стадии очистки они образуют коллоидный раствор и больше не извлекаются. Фирц-Давид считал, что в основном его метод применим только к синим и зеленым сернистым красителям.

**Определение сернистых красителей.** Трудности, связанные с очисткой сернистых красителей, и неопределенность их химического строения не позволяют определять их по данным химического анализа. Обычный метод испытания этих красителей заключается в сравнении пробной выкраски испытуемым красителем с выкраской стандартным образцом. Если краситель может быть отделен от посторонних примесей, например от свободной серы и неорганических солей методом экстракции и содержание азота и серы в этом красителе определено, то содержание этого красителя в других образцах может быть установлено следующим способом: хлопчатобумажную пряжу красят до полного истощения красильной ванны и после тщательной промывки пряжи определяют в ней содержания серы и азота.<sup>75</sup>

<sup>75</sup> Ср. Осипов, Известия текст. пром. торг. 10, № 12, 68 (1931).

Обычно в сернистых красителях в виде примеси или в виде добавок, введенных при установлении на тип, содержатся свободная сера, сульфид, сульфат, тиосульфат, хлорид и карбонат натрия, а также серусодержащие органические соединения, образующиеся в качестве промежуточных продуктов при осернении и отличающиеся от подлинных красящих веществ. Исходные продукты, совершенно не подвергшиеся осернению, едва ли могут присутствовать в готовом красителе. «Содержание чистого красителя» в продажных сернистых красителях определяется<sup>76</sup> электролизом раствора красителя в водном сульфите натрия до полного окисления и взвешиванием осадка красителя; для этой цели наиболее пригодны платиновые электроды и ток в 3 а, пропускаемый в течение 30—75 мин. Предложено также осаждать краситель из водного раствора сернистого натрия с помощью основного красителя, промывать осадок установленным способом и взвешивать его, а также применять колориметрические методы, основанные на окислении воздухом красителя в водном растворе сернистого натрия до достижения максимальной интенсивности цвета.<sup>77</sup>

#### ПРИМЕНЕНИЕ СЕРНИСТЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Сернистые красители легко растворяются в горячем водном сернистом натрии, и растворы эти обладают высоким сродством к хлопчатобумажному волокну. Для процесса крашения необходимо образование лейкопроизводного или продукта соединения с сернистым натрием.

Для удаления известковых солей применяется кристаллический сернистый натрий ( $Na_2S \cdot 9H_2O$ ), а также концентрированный, или «рудный» сульфид с двойным содержанием сульфида натрия, или, наконец, кальцинированная сода. Большой избыток сульфида натрия задерживает выбирание. Обычно крашение проводится при кипении, но для нескольких синих и зеленых красителей рекомендуется более низкая температура (около 60°). В зависимости от глубины оттенка, для увеличения и ускорения абсорбции красителя применяются от 5 до 40% поваренной или двойное количество глауберовой соли от веса хлопчатобумажного волокна. Окрашенный материал затем тщательно прополаскивается. Для некоторых желтых и коричневых оттенков последняя промывка проводится очень слабой (около 0,02%-ной) уксусной кислотой. Обычно дальнейшей обработки не требуется, но иногда она все же применяется. Сернистые красители в большинстве случаев красят в тусклые цвета; горячая мыловка и прибавление масляных эмульсий придают яркость оттенку и смягчают пряжу. Черные окраски подвергаются последующей

<sup>76</sup> Смирнов, Анилинокрасочн. пром. 2, № 10, 28 (1932).

<sup>77</sup> Tuschko-Vtorov, Rev. gén. mat. color. 33, 313 (1929); Belenkii, Melliand Textilber. 14, 555 (1933).

обработке растворами уксуснокислого или муравьинокислого натрия для того, чтобы уменьшить опасность ослабления прочности волокна. Запаривание в присутствии воздуха, как и последующая обработка перборатом натрия или перекисью водорода, сообщает яркость и более красный тон синим сернистым красителям, но снижает прочность к стирке. Последующая обработка бихроматом и сульфатом меди повышает прочность к свету, стирке и переокрашиванию кислотными красителями; кроме того, этот способ предотвращает последующее изменение оттенка в результате медленного окисления окрашенного волокна воздухом. Интересным методом последующей обработки является крашение основным красителем по сернистому красителю, играющему роль протравы; этим путем достигается большая яркость и лучшая прочность к стирке.

За исключением черных сернистых красителей, которые применяются из-за их дешевизны, сернистые красители в основном неприменимы для вискозы, так как дают неровные окраски.

Растворы сернистых красителей в сульфиде натрия являются слишком сильными щелочами и поэтому не могут применяться для крашения шерсти обычным способом, принятым для крашения хлопчатобумажного волокна; они используются главным образом для крашения целлюлозных волокон. В процессе крашения шерсти по методу Лоджа-Эванса используются сернистые красители, растворенные в водном растворе сульфита щелочного металла. Затем сульфитный раствор красителя восстанавливается минимальным количеством сернистого натрия в присутствии нейтральной аммонийной соли, так что красильная ванна практически нейтральна и не разрушает шерсти.

Иммедазоли (IG) представляют собой смесь сернистых красителей с Ронгалитом, кальцинированной содой и небольшим количеством смазывающего масла.<sup>8, 78</sup> Они легко растворяются в кипящей воде и дают ровные окраски, особенно на искусственной шерсти и искусственном шелке из древесной массы. В продаже имеется двенадцать марок Иммедазолов, которые рекомендуются для крашения штапельного, полушерстяного и казеинового волокна. На рынке имеются сернистые красители аналогичного состава, выпускаемые швейцарскими фирмами. Красители Тиооловые «М» (ICI) являются водорастворимыми сернистыми красителями, образующими светлые растворы, пригодные для циркуляционного аппаратного крашения хлопчатобумажного волокна, но для превращения растворенного красителя в продукт, обладающий сродством к хлопчатобумажному волокну, необходимо добавлять сернистый натрий и кальцинированную соду.

**Прочность.** Сернистые красители как класс обладают большей прочностью к свету, стирке и переокрашиванию кислотными краси-

телями, чем многие прямые красители для хлопка. Желтые, оранжевые и коричневые (за исключением нескольких темно-коричневых) красители умеренно прочны к свету (3—4); светопрочность синих и зеленых красителей 5—6; у черных превосходная светопрочность (7). Все сернистые красители одинаково прочны к стирке (4—5). Их главным недостатком является малая прочность к хлору, что обесцвечивает их в применении к материалам, подлежащим отбеливанию. Было высказано предположение, что прочность сернистых красителей к хлору может быть увеличена обработкой меламин-формальдегидной смолой, которая образует с хлором хлораминные производные.<sup>79</sup>

### СТРОЕНИЕ СЕРНИСТЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Попытки определить строение сернистых красителей до сих пор не увенчались успехом вследствие сложности этой задачи. Работы Фирц-Давида и других<sup>73</sup> выявили ценные данные о типах связей и кольцевых системах, входящих в молекулу сернистых красителей, и установили широкую зависимость между структурными особенностями и цветом красителей. Однако сомнительно, чтобы эти исследования удалось значительно продвинуть с помощью обычных химических реакций без применения физических методов. Коллоидная природа растворов в сернистом натрии и другие свойства сернистых красителей указывают, что многие из них обладают большим молекулярным весом и представляют собой высокополимерные соединения, построенные из звеньев, связанных через атомы серы.

При осернении органических соединений сера входит в открытую цепь молекулы и (или) в гетероциклическую систему. В боковой цепи, в которой чаще всего содержится большая часть общего количества серы, входящего в состав сернистых красителей, сера может присутствовать в виде меркапто-, сульфидной, дисульфидной, полисульфидной, сульфоксидной и дисульфоксидной групп. Кольцевые системы, идентифицированные довольно надежно, представляют собой триазол в желтых и коричневых красителях и тиазин в синих, зеленых и черных красителях. Высказано предположение о наличии и других кольцевых систем, как-то 1,4-дитиинна, 1,4-тиоксина и 1,2,5-тиадиазола, но оно окончательно не подтверждено. Кроме того, в молекулу сернистых красителей, естественно, входят циклические скелеты (карбазол, авин и т. д.) промежуточных продуктов, взятых для осернения.

**Механизм образования сернистых красителей.** Первая работа Видаля была посвящена не только промышленному получению черных сернистых красителей, но включала также тщательное исследование механизма их образования.<sup>68</sup> Он считал, что первой стадией процесса является превращение *n*-фенилендиаминна и *n*-аминофенола в производные дифениламина и доказал это образованием

<sup>78</sup> BIOS, Misc. Report 20, Appendix 85; ср. IG, герм. пат. 651666; ам. пат. 2055746.

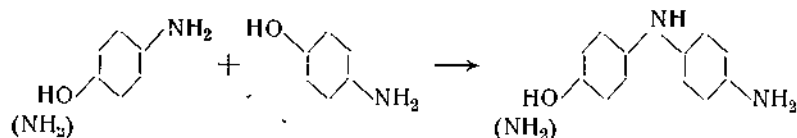
<sup>79</sup> Landolt, Textil Rundschau 11, 201 (1947).

аналогичных красителей в случае применения этих производных в качестве исходных продуктов. Он предположил, что превращение производных дифениламина в черные красители протекает в три стадии.

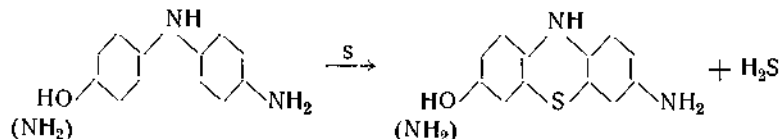
## СХЕМА 1

Образование черных красителей из производных дифениламина (Видаль)

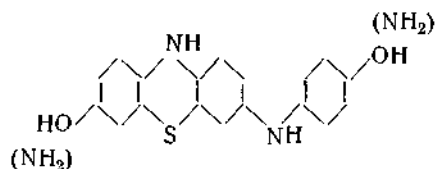
## I. Образование дифениламина



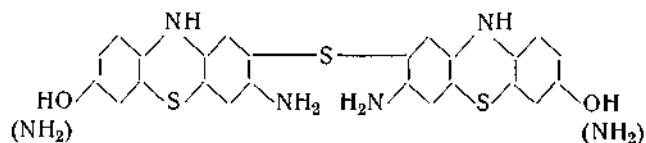
## II. Образование тиодифениламина



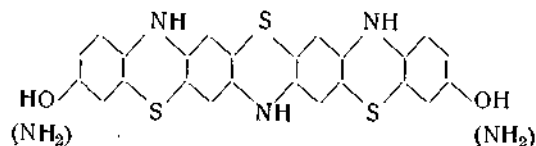
## III. а) Производное тиодифениламина



## б) Образование синего красителя (без выделения аммиака)



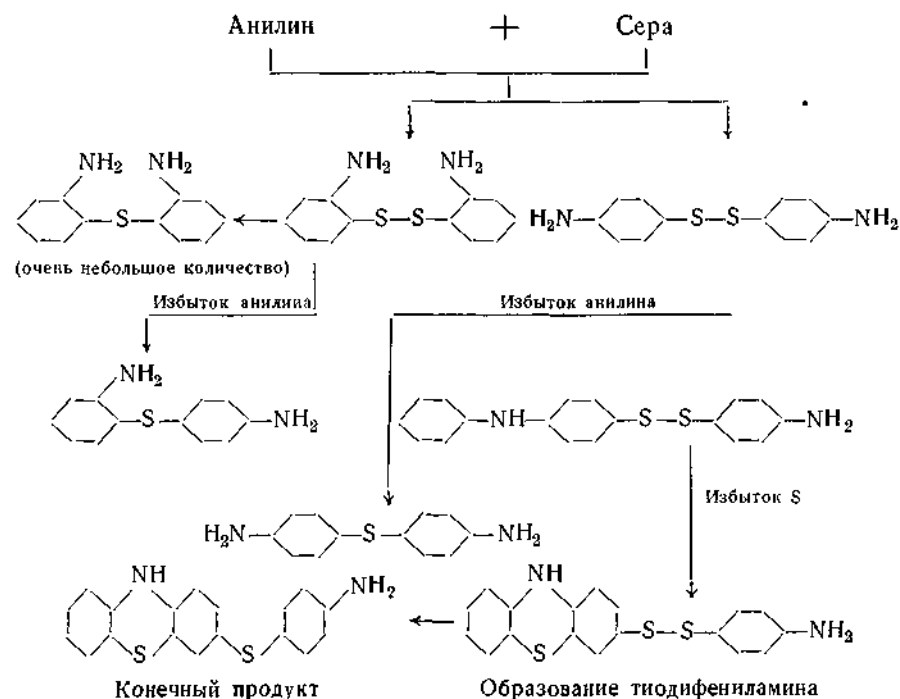
## в) Образование черного красителя (с выделением аммиака)



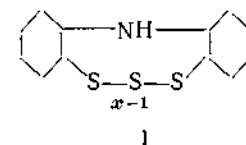
При нагревании анилина с серой образуется ряд продуктов; конечное производное тиодифенила зеленого цвета, и Ходжсону удалось доказать, что реакция протекает по схеме 2.<sup>80</sup>

## СХЕМА 2

Действие серы на анилин



В результате изучения разложения Сернистых черных при хранении (самопроизвольное разогревание, образование серной кислоты, уменьшение растворимости в сернистом натрии, ухудшение колористических свойств) Перре высказал предположение, что в молекуле Сернистых черных нет тиазиновых колец, а имеются поли-тиазиновые комплексы типа I.



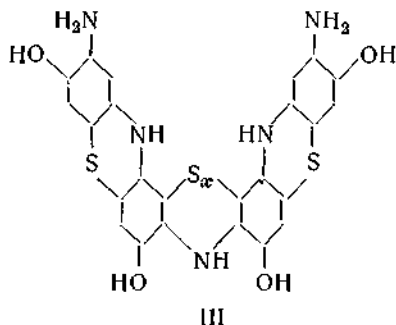
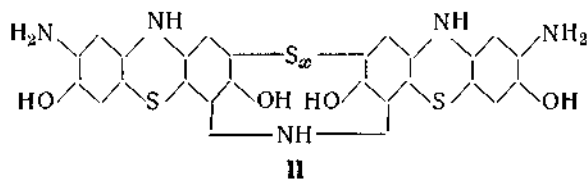
Они образуются через стадии восстановления динитрофенола до амина, введения меркаптогруппы в ортоположение к аминогруппе,

<sup>80</sup> Hodgson, J. Soc. Dyers Colourists 40, 330 (1924); ibid. 42, 76, (1926).



образования полисульфидной цепочки и выделения аммиака.<sup>81</sup> Вероятно в молекуле красителя имеются также цепочки типа  $R-S-S_x-SH$ ; как в том, так и в другом случае под действием медленного окисления сера должна отщепляться от цепочки без глубокого изменения основного ядра. Если Сернистый черный получается из чистого 2,4-динитрофенолята натрия и тетрасульфида натрия, то при упаривании маточника образуется почти чистый тиосульфат натрия; два атома серы тетрасульфида входят в молекулу красителя, и дисульфид натрия окисляется до тиосульфата ( $Na_2S_2 \rightarrow Na_2S_2O_3$ ).

Кубота<sup>82</sup> действовал  $N_2S_x$  на 2,4-диаминофенол и 2,4-динитрофенол при 140° в течение 5—90 часов и нашел, что количество связанной серы было обратно пропорционально времени нагревания с препаратами, содержащими большое количество серы. Это было объяснено отщеплением связанной серы в процессе нагревания. Красители, содержащие более 30% связанной серы, ускоряют разрушение хлопчатобумажной ткани. При нагревании с красителями, содержащими меньше 20% связанной серы, разрушение волокна пропорционально степени нагревания. Строение черных сернистых красителей, полученных из динитрофенола, изображено формулами II и III.

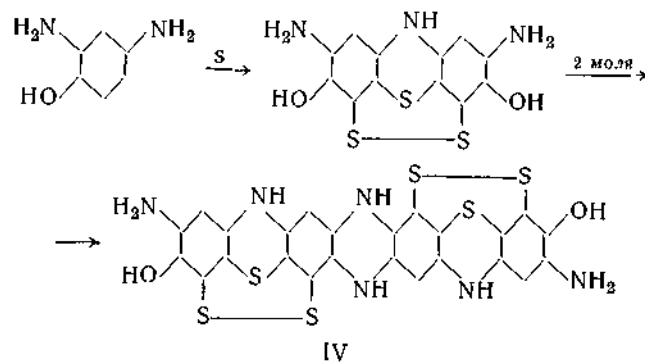


При образовании черного красителя из динитрофенолята натрия и пентасульфиды натрия восстановление протекает по уравнению  $R(NO_2)_2 + 2Na_2S_x + 2H_2O \rightarrow R(NH_2)_2 + 2Na_2S_{x-2} + 2S_{x-2}$ , где R — арильная группа; вслед за тем немедленно происходит осернение,

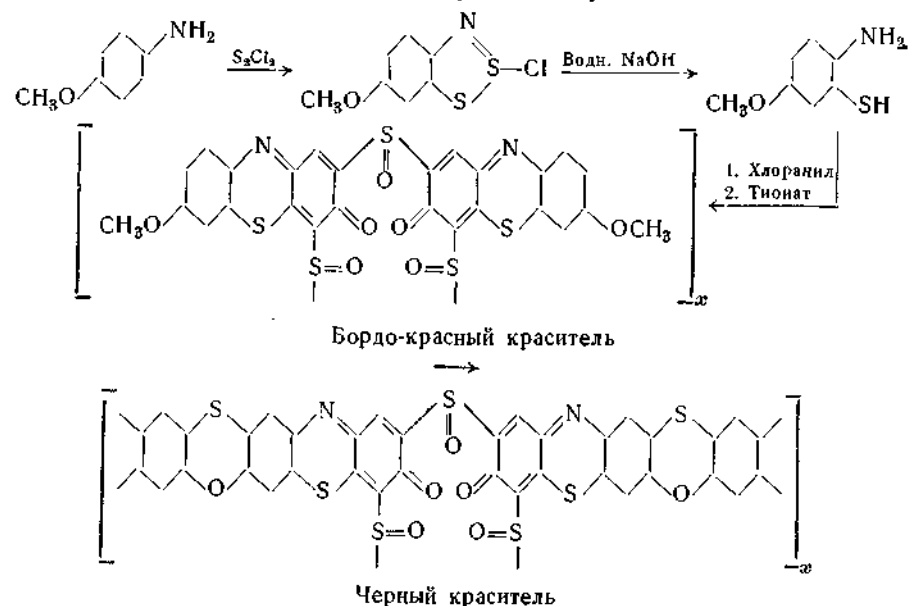
<sup>81</sup> Ann. chim. applicata 16, 69 (1926).

<sup>82</sup> J. Chem. Soc. Japan 55, 565 (1934).

так как сера выделяется в активной форме.<sup>83</sup> Была предложена схема, в которой строение Сернистого черного изображено формулой IV.<sup>84</sup>



Фирц-Давид и Цухер объясняют образование черного красителя интенсивным осернением бордо-красного — сернистого красителя, полученного из *n*-анизида, следующим образом:<sup>73</sup>



Они изучали ход реакции, определяя содержание метоксильных групп в процессе осернения. По мере того как продукт чернел,

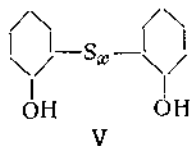
<sup>83</sup> И. Л. Хмельницкая, Верховская, Анилинокрасочн. пром. 2, 31 (1932).

<sup>84</sup> Анилинокрасочн. пром. 5, 67 (1935).



содержание метоксильных групп уменьшалось; однако красители не удалось очистить, так как они давали коллоидные растворы. Фирц-Давид и Цухер предположили, что метоксильные группы замещаются образующимися тиоксиновыми кольцами.

**Серусодержащие боковые цепи.** Существование серусодержащих боковых цепей точно установлено. В большинстве случаев они не являются хромофорными и влияют только на растворимость красителя в сернистом натрии и водной щелочи, а также частично на красящие свойства и прочность красителя. Серусодержащие цепи обычно находятся в *орто*-положении к амино- или гидроксильной группе. При осернении хлорированного промежуточного продукта галлоид обычно замещается серой; в подходящих условиях осернения каждый атом хлора может быть замещен сульфгидрильной группой, и таким путем можно определять ее местоположение. Меркапто-группы могут вводиться как таковые или могут образоваться в результате восстановительного расщепления дисульфидных связей при растворении красителя в водном сернистом натрии. В обоих случаях их наличие может быть доказано растворимостью в щелочах, алкилированием до тиозфиров и образованием производных тиогликолевой кислоты при конденсации с хлоруксусной кислотой. Однако наличия дисульфидной связи в молекуле красящего вещества недостаточно для придания ему красящих свойств, присущих сернистому красителю.<sup>85</sup> Высокое содержание серы в некоторых сернистых красителях может объясняться только наличием полисульфидных цепей. Мелаус предложил для осерненного фенола формулу V

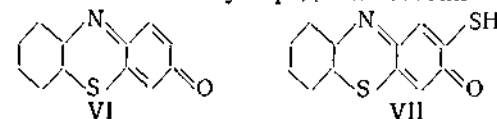


V

в которой  $x$  может достигать 8; он высказал предположение, что в сернистых красителях с тиазольными и тиазиновыми системами в молекуле возможно наличие полисульфидных цепей, образовавшихся в результате присоединения атомов внеядерной серы к атому серы, находящемуся в кольце.<sup>86</sup> Для того чтобы подтвердить выдвинутый им постулат о наличии полисульфидных цепей, он ссылается на возможность увеличить длину цепи и размер молекулы сернистого красителя без существенного изменения его цвета, но с изменением растворимости и других свойств.

Джонс и Рейд подтвердили существование полисульфидных цепей в молекулах сернистых красителей с тиазиновыми кольцевыми системами. При действии двуххлористого олова и кислоты на соединения VI и VII сероводород не выделяется. Однако от красителей

в виде сероводорода отщепляется вся сера, не входящая в тиазиновые кольца и не присоединенная непосредственно к кольцу. Большой размер молекул, коллоидный характер и многие другие свойства связаны с наличием полисульфидных мостиков.

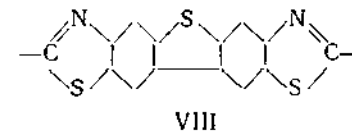


VI

VII

**Углерод — углеродная связь.** Из продуктов хлорирования сернистых красителей, полученных из фенола, выделен дифенил-4,4'-дисульфохлорид, т. пл. 203°. <sup>87</sup> Это, по-видимому, единственный случай, который неоспоримо доказывает образование углерод — углеродных связей в процессе осернения. Несмотря на это Фирц-Давид положил эту гипотезу в основу предложенной им формулы строения для черного сернистого красителя.

**Кольцевые системы в сернистых красителях.** Строение дегидротолуидина и Примулина<sup>88</sup> ясно доказано ранними работами Якобсена и Гаттермана, и сходство многих желтых, оранжевых и коричневых сернистых красителей с Примулином свидетельствует о наличии тиазольных колец в молекуле этих сернистых красителей. Осернение аминов (2,4-толуилендиамина, толидина и подобных соединений) с углеродной боковой цепью в молекуле происходит аналогично образованию Примулина, и полученные продукты представляют собой окрашенные нерастворимые вещества, содержащие системы тиазольных колец в молекуле. При придании им растворимости обработкой горячим раствором сернистого натрия в молекулу вводятся тиольные группы и образуются истинные сернистые красители. Предполагалось, что в молекулах красителей, полученных осернением смесей, содержащих бензидин, наряду с тиазольными кольцами имеются дибензотиофеновые кольца. Две кольцевые системы могут быть расположены в разных частях молекулы или конденсированы, как показано формулой VIII.



VIII

Однако в молекуле Имедиалевого желтого GG, полученного осернением бензидина и дегидротолуидина, по-видимому нет тиофенового кольца (см. далее).<sup>89</sup>

Поскольку известно, что Метиленовый синий является тиазинием, и известен механизм его образования из тиосульфокислоты (IX), тот факт, что Метиленовый синий и тиосульфокислоты, аналогич-

<sup>85</sup> Cp. Friedländer, Mauthner, Z. Farb. Text. Ind. 3, 333 (1904).

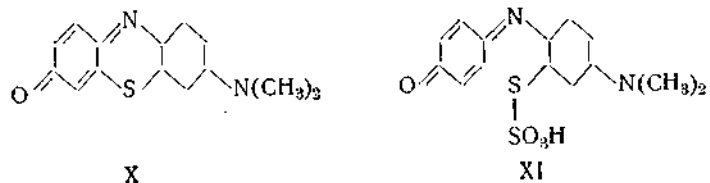
<sup>86</sup> Möhlaus, Seyde, Chem. Ztg. 31, 937 (1907); Möhlaus, Z. physik. Chem. 54, 274 (1906).

<sup>87</sup> Pollak, Riesz, Nadel, Monatsh. 53—54, 90 (1929).

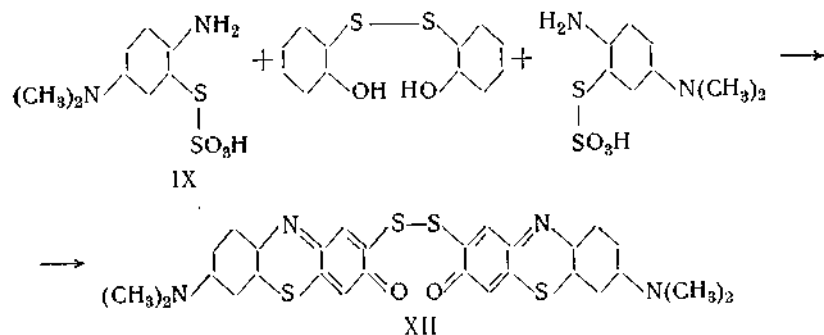
<sup>88</sup> Jacobsen, Ber. 22, 330 (1889); Pfitzinger, Gattermann, ibid. 1063.

<sup>89</sup> Zerweck, Ritter, Schubert, Angew. Chem. 60A, 141 (1948).

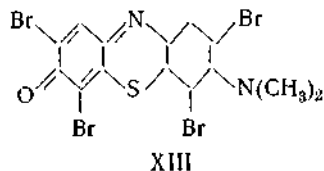
ные соединению IX, могут быть переведены осернением в синие, зеленые и черные сернистые красители, может служить предварительным доказательством наличия в таких красителях тиазинового кольца. Тиосульфокислоты, полученные из определенных индофенолов и аминов, дают при окислении бихроматом синие и черные красители типа Метиленового синего, а при осернении — сернистые красители очень близкого оттенка, отличающиеся только красящими свойствами. Метиленовый фиолетовый (X) и индофенолтиосульфокислота (XI) дают при обработке водным или спиртовым тетрасуль-



фидом натрия при 140° синий краситель, близкий по красящим свойствам Имедиалевому чисто-синему. Окисляя тиосульфокислоту IX вместе с 2,2'-диоксидифенилдисульфидом Мейенберг и Леви получили синий сернистый краситель XII. По аналогии с известным механизмом образования Метиленового синего и других тиазинового красителей должна протекать следующая реакция:<sup>90</sup>



При нагревании Имедиалевского чисто-синего в запаянной трубке с бихроматом калия и бромистым водородом получается с 42%-ным выходом тетрабромпроизводное Метиленового фиолетового (XIII)

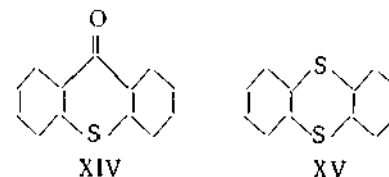


<sup>90</sup> Rev. gén. mat. color. 212 (1902).

образующееся также из Метиленового синего.<sup>91</sup> Опыты Видаля по выяснению механизма образования сернистых синих и черных красителей показали, что производные дифениламина сначала превращаются в тиодифениламинопроизводные.

Джонс и Рейд<sup>74</sup> нашли, что основными структурными звеньями красителей бордо, полученных из *n*-оксидифениламина и его *n'*-метильного гомолога, являются тиазинового кольца; эти красители очень напоминали по свойствам красные тиазоны (VI), полученные Бернтсеном.<sup>92</sup>

В молекуле сернистых красителей, приготовленных из флуоресцеина и некоторых других исходных продуктов, имеются тиоксантоновые кольца (XIV), а в молекуле красителей, полученных из дифениламинодисульфида — тиантреновые кольца (XV).<sup>68</sup>



Тиантреновые производные получают действием сернистого натрия на 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон; по аналогии Цервек, Риттер и Шуберт высказали предположение, что в молекулах таких красителей, как Индокарбонный CL, Имедиалевый чисто-синий, Гидроновый синий, являющихся продуктами осернения индофенолов, имеются тиантреновые кольца. Такие красители могут быть также получены дальнейшим осернением промежуточных продуктов, у которых заведомо имеется тиантреновая кольцевая система в молекуле, так как они образуются при действии сернистого натрия на продукты конденсации хлоранила с *o*-аминотифенолом.<sup>89, 93</sup>

Экспериментальное доказательство наличия тиантреновой структуры более полно обсуждается при описании Гидронового синего (см. гл. XXXVI).

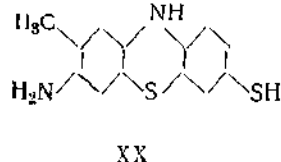
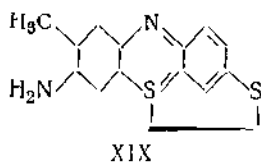
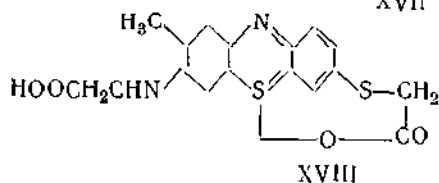
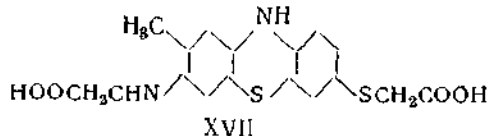
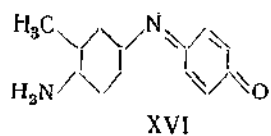
**Структуры, приписываемые индивидуальным сернистым красителям.** Фрэнком установлено, что Имедиалевый индон, полученный осернением индофенола XVI, конденсируется с хлоруксусной кислотой, образуя легко очищающееся соединение XVII, содержащее две CH<sub>2</sub>COOH группы<sup>94</sup> в молекуле. Эта кислота (XVII) дает при окислении синий краситель, который красит шерсть как кислотный краситель и не обладает свойствами сернистого красителя. Красителю для шерсти было приписано строение XVIII, а Имедиалевому индону и его лейкопроизводному — формулы XIX и XX.

<sup>91</sup> Gnehm, Kautler, Ber. 37, 2618, 3032 (1904).

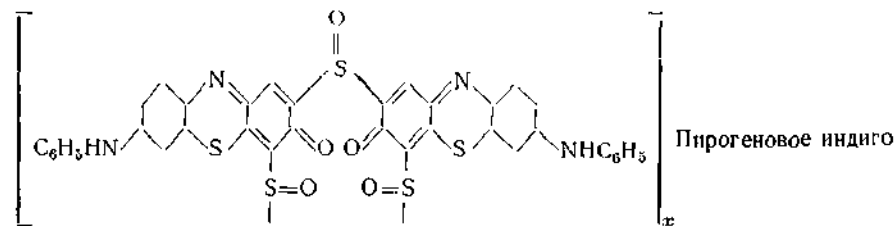
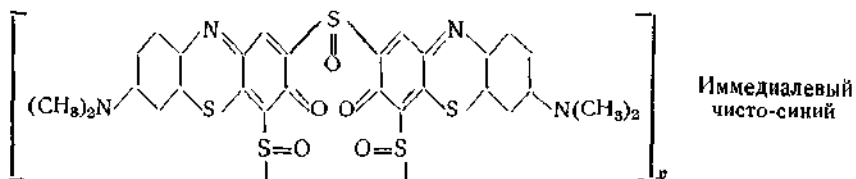
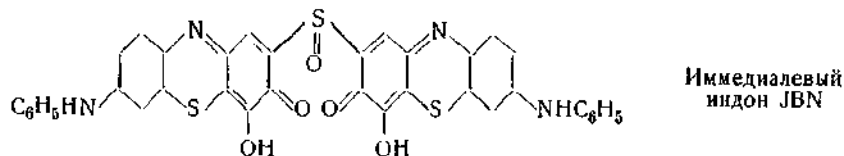
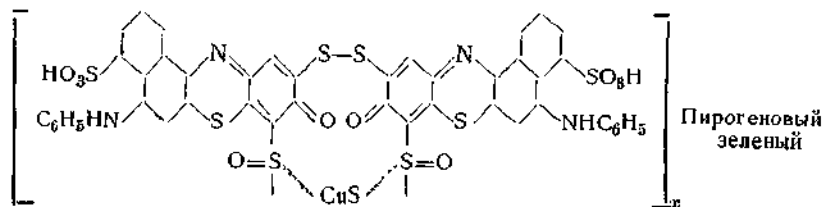
<sup>92</sup> Ann. 230, 182 (1885); Ber. 17, 2860 (1884).

<sup>93</sup> Brass, Köhler, Ber. 55, 2543 (1923).

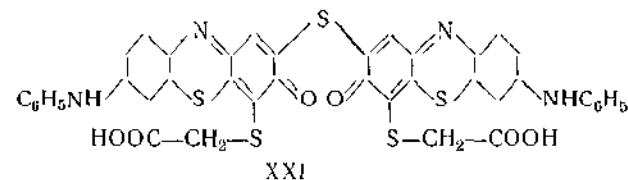
<sup>94</sup> Cp. Frank, JCS 97T, 2044 (1910).



Структуры, предложенные Фирц-Давидом и его сотрудниками<sup>73</sup> для Имедиалевого чисто-синего, Пирогенового индиго, Пирогенового зеленого и Имедиалевого индона JBN, а также для сернистых кубовых красителей Гидронового синего, Цибанового желтого R и Цибанового оранжевого R (см. гл. XXXVI), основаны главным образом на элементарном анализе. В нескольких случаях приведены спектроскопические доказательства, детали которых не описаны.



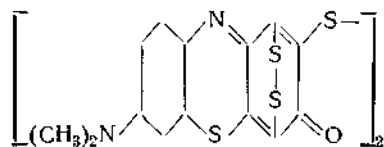
Тиазиновые звенья в Имедиалево чисто-синем, Пирогеновом зеленом и Гидроновом синем определяли сульфированием красителей смесью концентрированной серной и хлорсульфоновой кислот для придания им водорастворимости и последующим титрованием двухлористым титаном. Возможность разложения красителя во время обработки кислотой и полученные результаты титрования указывают на ограниченную ценность этого метода. Конденсация лейкопроизводного Пирогенового индиго с хлоруксусной кислотой дает соединение XXI



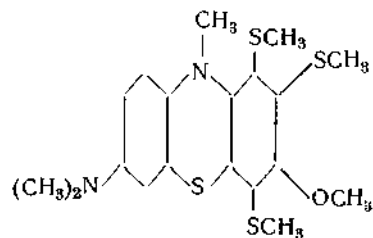
которое, как полагают, подтверждает наличие двух дисульфидных (или дисульфоксидных) связей в каждом звене молекулы красителя. Однако нестабильность соединения и вероятность наличия фенольных гидроксилов, также реагирующих с хлоруксусной кислотой, заставляют интерпретировать результаты с осторожностью. Тем не менее наличие тиазиновой кольцевой системы бесспорно доказано. В структурах, предложенных Фирц-Давидом, в основном остается неясным количество наличных внеядерных серных связей и их природа. Далее, учитывая легкость циклизации дифениламина и тиодифениламина, следует рассмотреть возможность образования тиазиновых колец, включающих анилиновые группы, в таких красителях, как Пирогеновый зеленый.

Келлер и Фирц-Давид приписывают растворимость красителей типа Имедиалевый чисто-синий в водном сульфиде натрия восстановлению хиноновых групп и расщеплению дисульфидных групп. Коллоидные свойства красителей свидетельствуют о том, что они являются полимерами, причем полимеризация, вероятно, осуществляется через сульфоксидные группы. Келлер и Фирц-Давид пришли к выводу, что в этих синих красителях (в том числе и в красителях типа Гидроновый синий) конечные аминогруппы должны быть замещенными; первичные аминогруппы приводят к получению черных красителей за счет образования более сложных тиазиновых соединений.

Для сернистых синих типа Иммедиалевой чисто-синий<sup>95</sup> Бинц и Ратс<sup>96</sup> предложили структуру XXII. Они получили лейкопроизводное растворением красителя в водном сернистом натрии и осаждением двуокисью углерода и небольшим количеством соляной кислоты. Лейкопроизводное легко реагировало с диазометаном в эфире с обильным выделением азота и образованием пентаметильного производного строения XXIII.

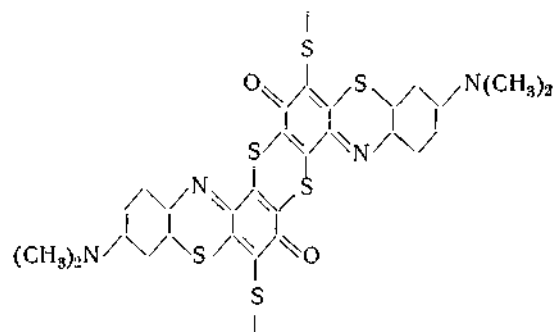


XXII



XXIII

Структуру XXII можно сравнить со структурой XII, предложенной много лет тому назад Мейенбергом и Леви для синего сернистого красителя.<sup>90</sup> Присоединение серы к дибензотиазиновой системе в виде боковой цепи более вероятно, чем эндо-система в соединении XXII. Цервек, Ритгер и Шуберт<sup>89</sup> предложили для Иммедиалевого чисто-синего следующую структуру, противоречащую утверждению Бинца и Ратта, что они получили соединения XXIII восстановлением красителя и метилированием.



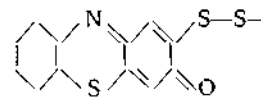
Иммедиалевой чисто-синий

Для красителей, полученных обработкой производных дифениламина водным полисульфидом натрия, Джонс и Рейд предложили структуру тиазонов, связанных полисульфидными цепями. Например, для бордо-красного красителя из *n*-оксидифениламина была

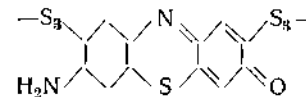
<sup>95</sup> BASF, герм. пат. 167012.

<sup>96</sup> Ber. 53B, 309 (1925).

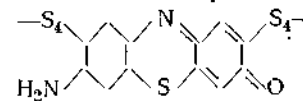
предложена формула XXIV, а для зеленых красителей из 4-амино-4'-оксидифениламина — формулы XXV и XXVI.



XXIV

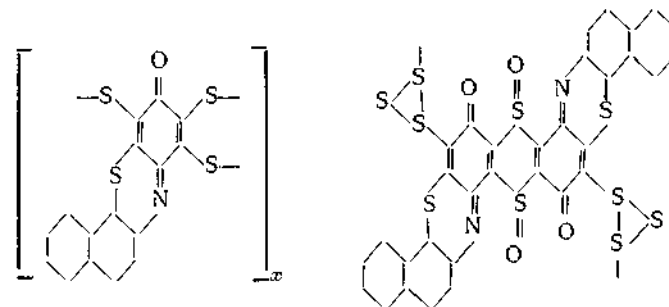


XXVI



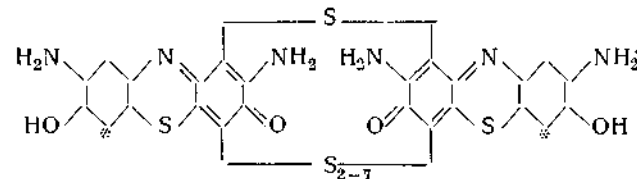
XXV

Две приведенные ниже формулы предложены Фирц-Давидом для Индокарбонового CL<sup>97</sup>



Индокарбоновый CL

Хияма приписывает Сернистому черному Т следующую структуру:<sup>98</sup>



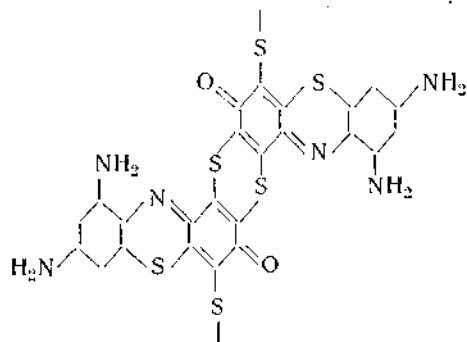
Сернистый черный Т

Если температура осернения превышает 110°, сера вступает также в положения, отмеченные звездочками.

<sup>97</sup> Fierz-David, Merian, Abriss der chemischen Technologie der Textilfasern, стр. 146, Basel, 1948; ср. также Л. Физер, М. Физер, Органическая химия, стр. 789, ИЛ, 1949.

<sup>98</sup> Hi y a m a, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect 51, 97 (1948).

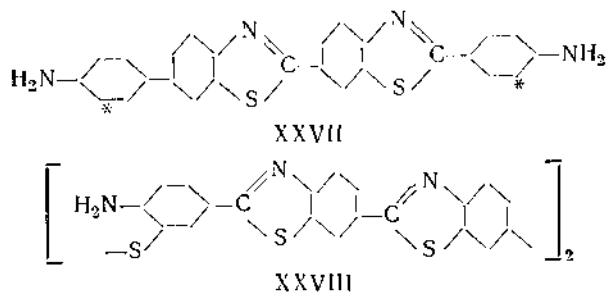
Эти структуры для различных сернистых красителей, в том числе и приведенная структура<sup>89</sup> для Иммедиалявого черного V экстра



Иммедиалявый черный V экстра

требуют дальнейшего изучения. Имеющиеся химические доказательства, основанные на противоречивых экспериментальных данных, должны быть дополнены рентгенограммами и другими физическими методами исследования. В первую очередь необходимо снова попытаться провести очистку сернистых красителей.

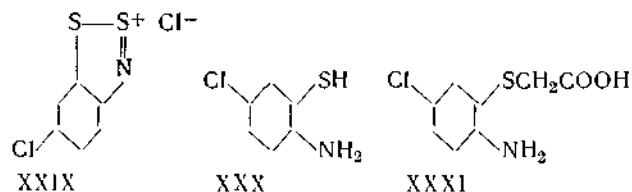
Цервек, Риттер и Шуберт<sup>89</sup> высказали предположение, что Иммедиалявый желтый GG, полученный осернением смеси бензидина и дегидротиотолуидина, состоит из четырех красителей. Три из этих красителей являются соединением XXVII и его производными, в молекуле которых один или оба атома водорода, отмеченные звездочками, замещены серой; четвертый имеет строение XXVIII.



Доказательство, построенное на результатах расщепления, основывалось на том, что при восстановлении и конденсации с хлоруксусной кислотой красители превращаются в соответствующие производные тиогликолевой кислоты; предлагаемые структуры были подтверждены синтезом. Аналогичное исследование Иммедиалявого оранжевого показало, что он состоит из 6—8 молекул замещенного серой *m*-толуиленамина, соединенных тиазольными кольцами. Ароматические ядра могут быть хлорированы.

**Ступенчатый синтез сернистых красителей.** Во избежание неопределенности в строении сернистых красителей, неизбежной при осернении промежуточных продуктов нагреванием с серой или полисульфидом натрия, были разработаны различные методы синтеза сернистых красителей, протекающие через ряд точно установленных стадий. Последующее сравнение их с сернистыми красителями, полученными обычным процессом осернения, могло бы дать ценные данные, подтверждающие строение последних. Из этих синтетических способов наибольшее значение имеет метод Герца, который применяется также в промышленности для приготовления тиюиндигоидных красителей.

Герц запатентовал новые ароматические вещества, полученные действием однохлористой серы ( $S_2Cl_2$ ) на первичные ариламины и их продукты замещения, в молекуле которых имеется хотя бы одно незамещенное *орто*-положение по отношению к аминогруппе.<sup>99</sup> Он высказал предположение, что  $S-SCl$ -группа вступает в это *о*-положение с образованием хлористого бензо-1,3-тиаза-2-тиония (XXIX).



Соединение XXIX имеет следующие свойства: 1) при действии воды атом хлора замещается гидроксильной группой и 2) под действием щелочи гетероциклическое кольцо расщепляется и полученный продукт XXX конденсируется с щелочным раствором хлоруксусной кислоты, образуя 2-амино-4-хлорфенилтиогликолевую кислоту (XXXI). Вейс<sup>100</sup> указал на значение этой реакции для химии сернистых красителей, а Вейнберг<sup>101</sup> использовал ее для синтеза сернистых красителей. Основываясь на синтезе Герца, Фирц-Давид<sup>73</sup> значительно расширил наши познания в области строения сернистых красителей. Синтез соединения XXXII, аналога Пирогенового индиго, приведен в схеме 3.

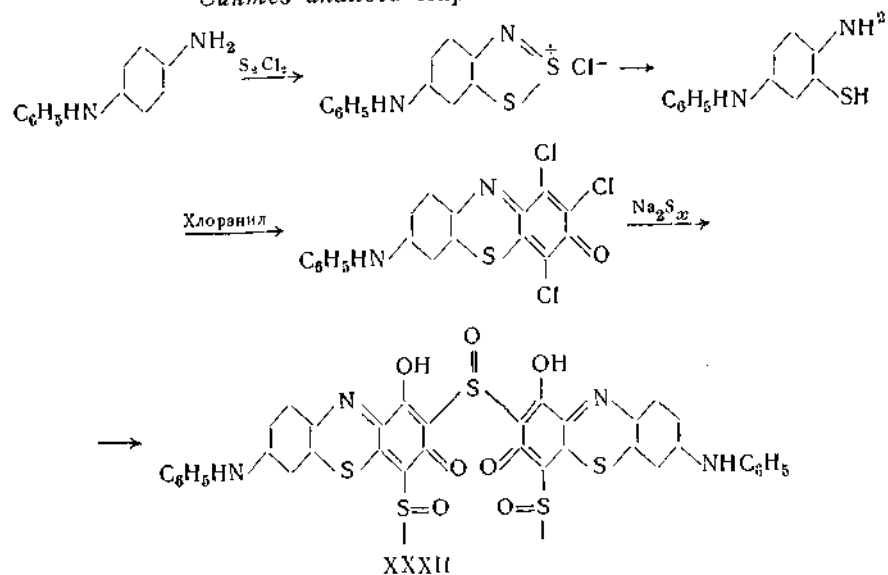
Фирц-Давид использовал такие схемы для синтеза красителей, подобных товарным красителям, получаемым полисульфидным плавлением (например, Гидроновый синий), но не достиг полной идентичности с товарными красителями. Бернасconi считал синтетический аналог Пирогенового индиго гидроксильрованным соединением XXXII с одной гидроксильной группой в каждой дибензо-

<sup>99</sup> Herz and Crassell Dyestuff Co., ам. пат. 1699432 и др.; König, Ber. 61, 2065 (1928); см. также Blomquist, Diuguid, J. Org. Chem. 12, 718 (1947)  
<sup>100</sup> Z. Ges. Textil Ind. 32, 588 (1929).  
<sup>101</sup> Ber. 63A, 117 (1930).

тиазиновой системе. Шибата и Ниши<sup>102</sup> на основании данных элементарного анализа подтверждают эту фенольную структуру соединения XXXII и ряда подобных красителей. Иногда Фирц-Давид отмечал полную идентичность синтезированного им красителя с его товарным прототипом, полученным одноступенчатым осернением, хотя аналитические данные их не совпадали. В других случаях он только отмечал в своих формулах некоторые положения звездочками, без указания их значения. Для одного красителя он допускал наличие углерод — углеродной связи между двумя дибензотиазиновыми звеньями.

СХЕМА 3

Синтез аналога Пирогенового индиго



<sup>102</sup> J. Soc. Chem. Ind. Japan 38, Suppl. 41 (1935).

## Глава XXXVI

## СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ КУБОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

При осернении карбазол-индофенола спиртовым раствором полисульфида натрия получается ценный синий краситель, Гидроновый синий (Гааз, 1908; Герц, 1909; CI 969).<sup>1</sup> Это открытие явилось значительным шагом вперед в производстве красителей осернением, так как приводило к получению нового типа серусодержащего красителя, которым можно было красить из куба и который обладал большей прочностью, особенно к хлору, чем обычные сернистые красители. Красивый красновато-синий цвет на хлопке оказался более привлекательным, чем цвет индиго, и Гидроновый синий вскоре стал одним из массовых продуктов производства промышленности красителей. Интересной и важной для промышленности особенностью Гидронового синего явилось применение карбазола в качестве исходного сырья; тем самым было найдено применение для продукта каменноугольной смолы, который в то время мало использовался; правда, в настоящее время положение резко изменилось. В связи с большим спросом на Гидроновый синий и другие производные карбазола (например, на тетранитрокарбазол, карбазольные пластические массы) начались поиски синтетических методов получения карбазола.

В течение того же периода (1908—1912), когда разрабатывались способы получения Гидронового синего и его аналогов, Майер<sup>2</sup> нашел, что при осернении производных антрахинона получается новый класс серусодержащих кубовых красителей. Некоторые представители цибановых, индантреновых и кубовых красителей других классов, включенные в современный ассортимент, принадлежат к этой группе.

Осерненные кубовые красители являются красителями сложного, но более определенного строения, чем сернистые красители, и вероятное строение некоторых из них выяснено. Они занимают промежуточное положение между кубовыми и сернистыми красителями; от первых они отличаются более низкими прочностями и тем, что добавление сернистого натрия иногда облегчает приготовление щелочного гидросульфитного куба, а от последних — большей прочностью, нерастворимостью или малой растворимостью в сернистом

<sup>1</sup> Cassella, герм. пат. 218371; 221215; 222640; 233857.

<sup>2</sup> Ciba, герм. пат. 209231; 209233; 211967; 213506.

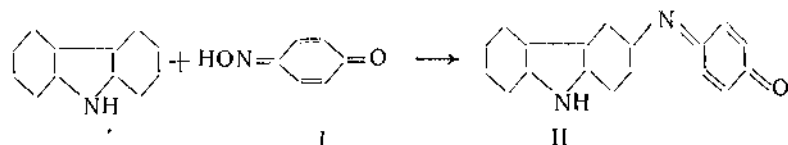
натрии и тем, что они красят из щелочного гидросульфитного куба. Различают три типа сернистых кубовых красителей: 1) осерненные производные индофенола, 2) осерненные производные антрацена и 3) осерненные производные диариламинобензохинона.

### ОСЕРНЕННЫЕ ИНДОФЕНОЛЫ

Когда для получения сернистых красителей применяются индофенолы, их нагревают с полисульфидом примерного состава  $\text{Na}_2\text{S}_4$ . Если пропорцию серы увеличить до  $\text{Na}_2\text{S}_5$ -8, то получающиеся продукты не растворяются в сернистом натрии и могут быть переведены в растворимое состояние только кубованием со щелочью и гидросульфитом. Так, при нагревании лейкоиндофенола, 4-диметиламино-4'-оксидифениламина с полисульфидом натрия, состав которого приближается к тетрасульфиду, получается Прямой чисто-синий; а при нагревании с полисульфидом с большим содержанием серы образуется кубовый краситель. Для той же цели можно использовать также и соответствующие тиазины.<sup>3</sup>

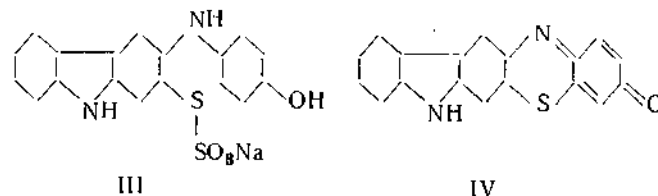
**Гидроновый синий.**<sup>4</sup> Из осерненных кубовых красителей особенно большое значение имеют Гидроновые синие. До войны фирма IG выпускала свыше 700 т таких красителей в год при производительности завода в 1000 т, а продукция США равнялась примерно 1500 т (Гидроновый синий RG и GA; Сульфантреновый синий GR и RNN; So-Dye-Vat-Blue RD).

Получение Гидронового синего протекает в три стадии: 1) фенол  $\rightarrow$  *n*-нитрозофенол (I); 2) конденсация *n*-нитрозофенола с карбазолом с образованием индофенола (II); и 3) осернение индофенола.



Для нитрозирования фенола к разбавленной серной кислоте добавляют раствор фенолята натрия и нитрита при 0°. Карбазол и *n*-нитрозофенол конденсируют в концентрированной серной кислоте в освинцованном железном аппарате, снабженном охлаждающим змеевиком и охлаждающей рубашкой. Критическим фактором является температура, которую лучше всего поддерживать на уровне -20° или ниже. Поэтому на установке Гидронового синего должно

быть предусмотрено соответствующее охлаждение. С холодильной установки для Гидронового синего на заводе IG в Майнкуре подается раствор хлористого кальция с температурой -45°. Раствор карбазола (98%-ной чистоты; 800 кг) и антраценового остатка (8 кг) в 95%-ной серной кислоте (9700 кг), предварительно охлажденный до -28°, вносится в сернокислотный раствор *n*-нитрозофенола (670 кг водной пасты = 592 кг 100%-ного; 2,5%-ный избыток), охлажденный до -27°. Эта операция продолжается 2—3 часа. Индофенольная конденсация практически протекает мгновенно и в соответствующим образом спроектированной установке может быть оформлена в виде непрерывного процесса.<sup>5</sup> Ввиду того, что *n*-нитрозофенол и индофенол склонны разлагаться при хранении, лучше всего использовать их возможно скорее после получения; сухой *n*-нитрозофенол легко воспламеняется при хранении. Индофенол выделяется из раствора в концентрированной серной кислоте добавлением дробленого льда или в виде лейкопроизводного при приливании к раствору едкого натра и сернистого натрия или к железному порошку и воде. Процесс, разработанный фирмой IG, заключается в разделении загрузки на три части и выливании каждой в воду (15 000 кг), лед (5625 кг) и железный порошок (177 кг) при 20—25°; после шестичасового перемешивания восстановление в лейкоиндофенол завершается. Продукт отжимается на фильтр-прессе (деревянный пресс с нитроцеллюлозной или поливиниловой тканью), полностью отмывается от кислоты и железа и сушится; выход 92,4%. Сушку можно проводить в сушилках барабанного типа; сухой лейкоиндофенол устойчив в течение нескольких месяцев. Индофенол (II) может быть определен весовым методом, основанным на взаимодействии с тиосульфатом натрия и образовании тиосульфата лейкоиндофенола (III), который затем окисляется хлорным железом до тиазона (IV) и взвешивается.<sup>6</sup>



Карбазол-индофенол надлежащего качества красновато-синего цвета и растворим в ацетоне, но самым надежным способом проверки его качества является пробное осернение. Химики фирмы IG разработали усовершенствованный способ получения Гидронового

<sup>5</sup> Miles, ам. пат. 1516450.

<sup>6</sup> Куликов, Труды Ленинградского химико-технологического института I, 149 (1934); авт. свидетельство СССР 45022; 45023; см. также D o g n o w, Ber. 72P, 568 (1939).

<sup>3</sup> BASF, герм. пат. 153361.

<sup>4</sup> Полный отчет о процессах, применявшихся фирмой IG для получения Гидронового синего см. BIOS 983; FIAT 1313 II и III.

синего, при котором раствор карбазол-индофенола в серной кислоте выливают на лед и обрабатывают тиосульфатом натрия (1 моль). После нагревания реакционной массы с водяным паром получается легко фильтрующаяся тиосульфокислота, которая может быть подвергнута осернению в водном растворе.<sup>7</sup>

Осернение проводят с помощью гексасульфида натрия в бутаноле, но могут применяться и другие растворители, например целлозольв. Для получения полисульфида бутанол (95%-ный; 5600 кг), сернистый натрий (60%-ный; 1710 кг) и молотую серу (2160 кг) нагревают при 70° в течение 30 минут. После охлаждения до 30° добавляют индофенол (1800 кг в расчете на 100%-ный). После кипячения в течение 24 часов добавляют еще бутанола (1500 л) и нитрита натрия (90 кг) и кипятят еще 2 часа; при этом выделяется аммиак. Затем растворитель удаляют перегонкой с паром, для чего загрузку делят на 6 частей. Каждую часть выливают в солевой раствор (600 л) и воду (1200 л) и перегоняют с паром до тех пор, пока в высолненной пробе дистиллата нельзя будет установить наличие бутанола. Конечный объем около 3200 л. Свободную серу (а также все сернистые красители) удаляют нагреванием с раствором сернистого натрия при 65° примерно в течение 2 часов. Две порции дистиллата соединяют и добавляют 160 кг кристаллического сернистого натрия. Нерастворившийся осадок на фильтрпрессе отмывают от сульфидов раствором поваренной соли. Отфильтрованную пасту всех 6 частей исходной загрузки соединяют, замешивают с водой (12 000 л), подкисляют соляной кислотой (600—800 кг) и нагревают при 50—55° в течение 30 мин. Затем краситель отфильтровывают на фильтрпрессе, промывают и сушат в распылительной сушилке. Этот продукт представляет собой Гидроновый синий R; без отмывки от кислоты получается краситель с более красным оттенком (Гидроновый синий RR). Для получения Гидронового синего RC между стадиями десульфирования и кислотной обработки вводят стадию окисления красителя воздухом в водной суспензии карбоната натрия при 30° в течение нескольких часов.<sup>8</sup>

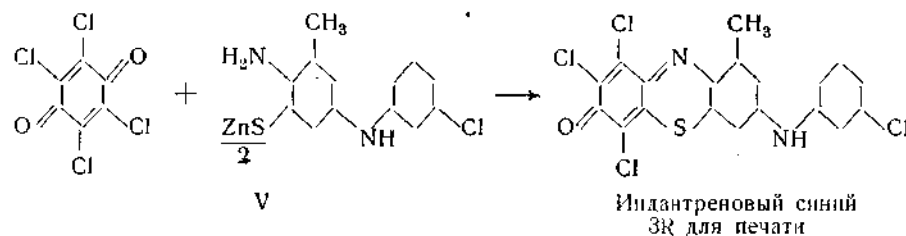
Применяя при осернении большее количество нитрита натрия (0,7 часть от индофенола), получают Гидроновый синий RB.

Гидроновый синий 3R в порошке высокой концентрации готовят осернением смеси карбазол-индофенола (1425 кг), индофенола (Основание имедиалевого фиолетового В; 150 кг) из о-толуидина и соединения I, 4,4'-диоксидифениламина (Основание имедиалевого нового синего G; 75 кг) и фенола (60 кг) в бутаноле (5600 кг) и обработкой едким натром (1335 кг) и серой

(2420 кг); последующая обработка такая же, как для Гидронового синего RC.

Гидроновый синий G (CI 971), более зеленую марку Гидронового синего, получают осернением смеси индофенола из N-этилкарбазола с 0,1 частью от его веса диоксидифениламина. Гидроновый синий GT является продуктом осернения того же индофенола и 15% фенола серой и едким натром в бутанольном растворе. Гидроновые синие смешивают и размалывают для установки на тип в атмосфере азота.<sup>4</sup>

Гидроновый синий 3R для печати (Индантреновый синий 3R для печати; IG)<sup>9</sup> является осерненным кубовым красителем индофенольного типа, который, однако, готовится не из индофенола. Для его получения хлоранил конденсируют с цинковой солью 3-хлор-4'-амино-3'-меркапто-5'-метилдифениламина (V) в спирте.



Зеленые красители типа Гидронового синего получают, применяя вместо карбазола нафтокарбазол и динафтокарбазол, с добавкой в сульфидный плав медных солей.<sup>10</sup>

**Строение Гидронового синего.** По данным элементарного анализа Гидронового синего, очищенного методом исчерпывающей экстракции (см. гл. XXXV), ему следует приписать формулу  $C_{31}H_{16}N_4O_5S_5$ .<sup>11, 12</sup> Молекула красителя, вероятно, представляет собой полимер этого звена. Фирц-Давид и Бернасconi нашли, что если краситель растворить нагреванием в моногидрате с хлорсульфоновой кислотой при 90—95° в течение 20 часов, а затем протитровать водный раствор хлористым титаном, то титрование указывает на наличие двух тиазиновых колец в каждом звене молекулы красителя. Попытки восстановить краситель до меркаптана с помощью глюкозы и щелочи и получить производное тиогликолевой кислоты конденсацией с хлоруксусной кислотой не увенчались успехом вследствие большой неустойчивости продукта. Строение Гидронового синего было затем установлено его синтезом.<sup>11, 13</sup> 3-Амино-2-меркаптокарбазол был получен из 3-аминокарбазола по

<sup>9</sup> BIOS 937.

<sup>10</sup> IG, англ. пат. 381265.

<sup>11</sup> Fierz-David и сопр., J. Soc. Dyers Colourists 51, 50 (1935).

<sup>12</sup> Hiyama, Kwagaku to Kōgō (Science and Ind.) 16, 230 (1941).

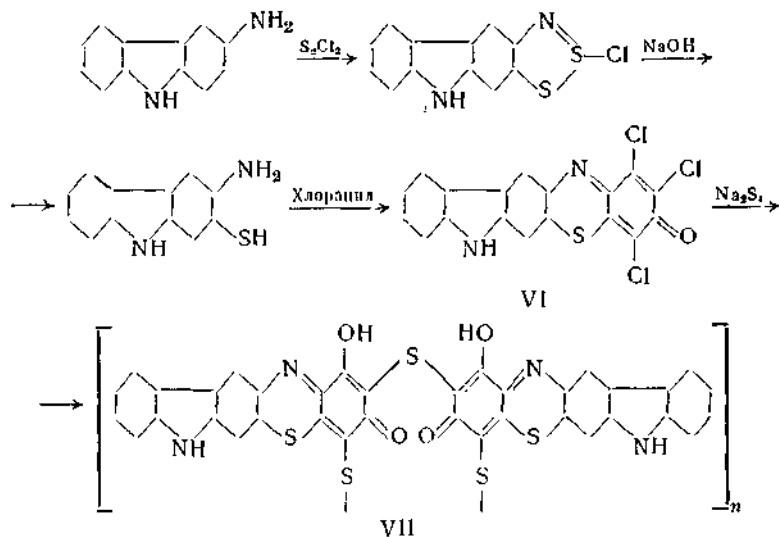
<sup>13</sup> Shibata, Nishi, J. Soc. Chem. Ind. Japan 38, Suppl. Bind. 41 (1935).

<sup>7</sup> FIAT 1313, III.

<sup>8</sup> Однако, согласно BIOS 933, буква С в марке красителя RC показывает только, что краситель получен в спирте (бутаноле) и красители марок R и RC практически идентичны.

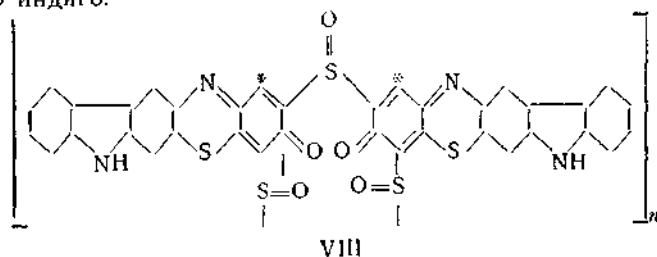


методу Герца, а затем сконденсирован с хлоранилом в тиазон (VI).



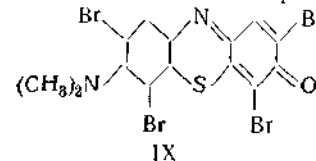
При обработке тиазона (VI) тетрасульфидом натрия образовался краситель, строение которого по данным анализа вполне соответствовало формуле VII и который по красящим свойствам напоминал Гидроновый синий. При повторном проведении синтеза с трихлортолухиноном и дихлор-*п*-ксилохиноном, соответственно, вместо хлоранила в первом случае получился продукт с плохими красящими свойствами, а во втором случае полученный продукт вообще не обладал свойствами ни сернистого, ни кубового красителя.

На основании этих данных для Гидронового синего была предложена структура VIII; на тех же основаниях аналогичные структуры были предложены и для Иммедиалявого чисто синего и Пирогенового индиго.

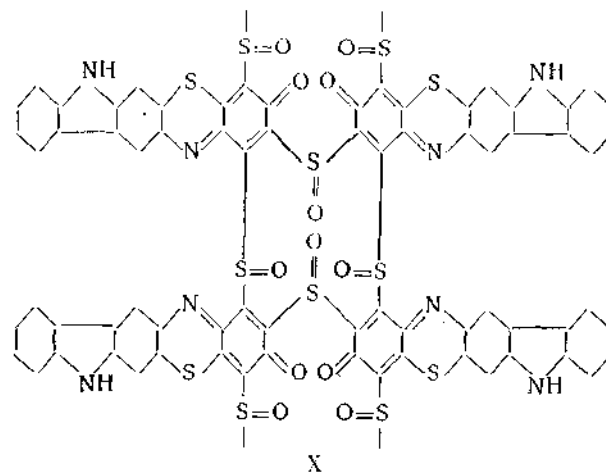


Строение VIII может быть принято для Гидронового синего лишь в том случае, если  $n$  равно 2 или если полимеризация произошла по связи C—C в местах, отмеченных звездочкой. Последнее мало вероятно, если допустить, что Гидроновый синий и Иммедиалявый чисто-синий имеют аналогичное строение, так как Гнейм и

Кауфлер,<sup>14</sup> проводившие бромирование Иммедиалявого чисто-синего получили соединение IX, строение которого доказано идентичностью с продуктом бромирования Метиленового фиолетового.



Отсутствие связи C—C между индофенольными звеньями молекулы было подтверждено тем фактом, что при восстановлении Гидронового синего и карбазол-индофенола над никелем Ренся образуется один и тот же продукт.<sup>15</sup> Продукты осернения индофенолов, полученных конденсацией карбазола с 5-нитрозо-*о*-крезолом и 6-нитрозо-*м*-крезолом, сильно отличаются по красящим свойствам от Гидронового синего; они красят в бледно-серые и серо-голубые цвета. Это показывает, что все три незамещенных места в хиноновом остатке тиазона (IV) участвуют в образовании Гидронового синего, присоединяя серу. Формула X для Гидронового синего лучше объясняет свойства этого красителя, чем формула VIII.



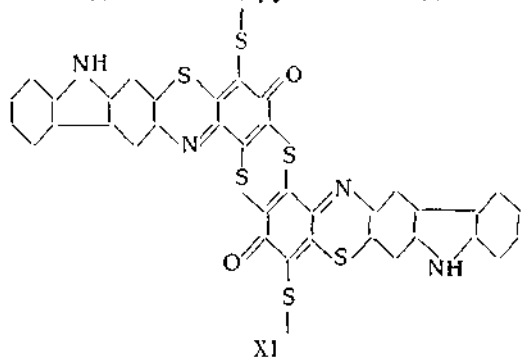
Согласно Цервеку, Риттеру, Фишеру и Шуберту Гидроновый синий имеет строение XI с тиатреновыми кольцами в молекуле; такое же строение было предложено и для других осерненных индофенолов.<sup>16</sup> Высказанные предположения основаны на рассуждениях, изложенных ниже, но экспериментальные аналитические данные авторами не приводятся. Атомы серы должны входить в по-

<sup>14</sup> Ber. 37, 2618 (1904).

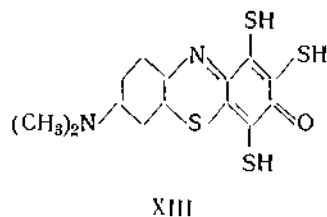
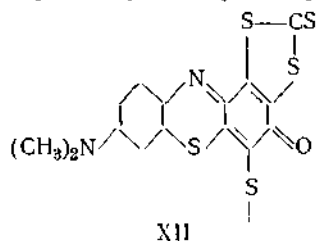
<sup>15</sup> Shah, Tilak, Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci. 28, 111 (1948).

<sup>16</sup> Angew. Chem. 60A, 141 (1948).

ложения 1, 2 и 4 молекулы тиазона, например соединения VI, так как продукты осернения не обладают такими красящими свойствами, как Имедиалевый чисто-синий или Гидроновый синий, если хотя бы одно из этих трех положений занято метильной, фенильной или иной группой, которая не может быть замещена атомом серы; это было доказано и другими исследователями.<sup>15</sup>

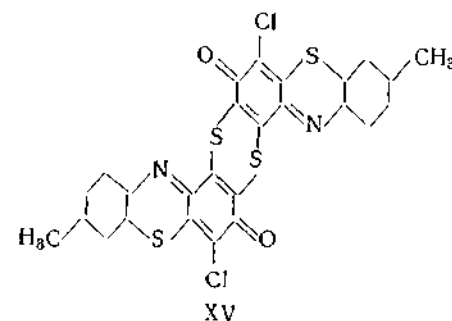
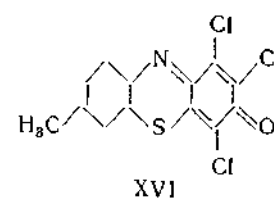
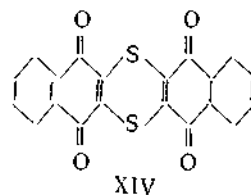


При взаимодействии Трихлорметиленового фиолетового с триокарбонатом с образованием соединения XII и последующем восстановлении и осторожной обработке сернистым натрием, получается соединение XIII. Триметилловый эфир соединения XIII был перекристаллизован и проанализирован. При окислении соединения XIII получился полисульфид, который легче растворяется в водном растворе сернистого натрия, чем Имедиалевый чисто-синий, но обладает худшими красящими свойствами (что находится в противоречии с упомянутыми ранее работами Мейенберга и Леви).

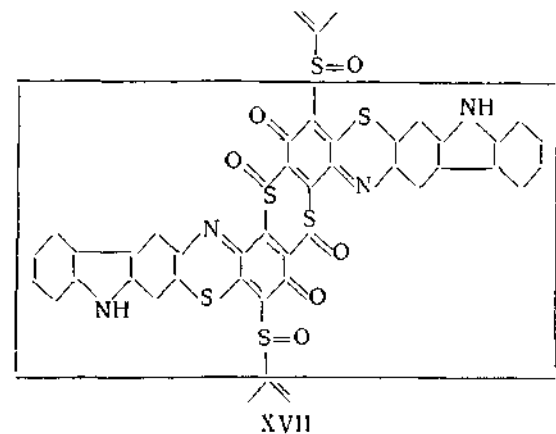


Однако Цервек с сотрудниками не исключают дисульфидных связей из структур Имедиалевого синего и Гидронового синего, хотя их лейкосоединения конденсируются с хлоруксусной кислотой в ди-, а не в тетрауксусные кислоты. Они считают, что неоспоримым доказательством наличия тиантреновых колец является образование тиантрена (XIV) из 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона<sup>17</sup> и кристаллического вещества, которому приписывается строение XV из 1,2,4-трихлор-7-метилфенотиазина (XVI) с 45%-ным выходом.

<sup>17</sup> Brass, Köhler, Ber. 55, 2543 (1923).



Доказательством строения XV служит анализ, свидетельствующий о наличии в молекуле двух атомов хлора. Цервек с сотрудниками считают, что изменение свойств сернистых красителей во время хранения, сушки, кубования и других процессов вызывается присоединением атомов кислорода к тиантреновым кольцам с образованием бис-сульфоксидов и присоединением атомов серы к дисульфидным мостикам с образованием полисульфидов. Если бы Гидроновый синий мог быть синтезирован из такого полупродукта, как неизвестный 1,5-диокситиантрен, то заслуживала бы внимания структура XVII.



**Крашение и прочность Гидронового синего.** Гидроновый синий R и RR применяются для крашения хлопчатобумажной ткани (особенно в кусках) в морской синий и темно-синий цвета, успешно конкурируя с индиго. Они растворяются 1) с помощью сернистого натрия, гидросульфита и едкого натра примерно при 70°, причем гидросульфит добавляется к концу, или 2) с помощью гидросульфита и едкого натра примерно при 60° [как в способе IN для антрахиноидных кубовых красителей, но с меньшим количеством едкого натра]. Щелочной куб желтого цвета. По первому, более дешевому, способу крашение можно вести почти при кипении или примерно при 60°. Из гидросульфитного куба получаются более яркие цвета. Гидроновые синие красят в очень ровные цвета. После крашения материал окисляется воздухом; для придания большей яркости оттенку окрашенную ткань следует обработать перборатом натрия или перекисью водорода, но при этом прочность к стирке несколько уменьшается. По прочностям Гидроновые синие превосходят Сернистые синие; по светопрочности они уступают кубовым антрахиноновым синим, но по прочности к хлору превосходят многие кубовые антрахиноновые синие. Их прочность к свету 6, к стирке 4—5 и к хлору 3.

#### ОСЕРНЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АНТРАЦЕНА ИЛИ АНТРАХИНОНА

В отличие от процесса осернения индофенола, который проводится под действием сернистого натрия в спиртовом растворителе, осернение производных антрацена является процессом запекания с элементарной серой. При нагревании антрацена с четырехкратным по весу количеством серы при 270—300° получают Гидроновый оливковый G (C; CI 1168). Установлено, что Индантреновый оливковый 3G (прежде Гидроновый оливковый GN) (ST Erg. II) является продуктом осернения антрацена однохлористой серой; однако краситель, поступающий впоследствии в продажу под этим названием, не является сернистым кубовым красителем (см. гл. XXXI). Вайнберг<sup>18</sup> нашел, что при действии хлористой серы на антрацен в молекулу вступают шесть атомов серы и четыре атома хлора. Два атома хлора могут обмениваться на анилиновые остатки, и все четыре — на меркаптогруппы; тетрамеркаптопроизводное можно перевести метилированием в тетраметилловый тиоэфир. Согласно работам Калишера и сотрудников<sup>19</sup> 1,8- и 9,10-дихлор, 2,9,10-трихлор и 1,3,9,10-тетрахлорантрацены дают один и тот же краситель. При добавлении окислов металлов оттенки меняются. Известно, что Индантреновый темно-синий GBE получен запеканием антрацена с серой, хлористой серой и небольшим количеством хлорной ртути,<sup>20</sup>

но по данным Фирц-Давида<sup>21</sup> он получается алкилированием Гидронового оливкового GN. Очень прочные окраски на хлопке дают оранжевые, оливковые, зеленовато-синие, темно-зеленые и черные красители, которые могут быть получены осернением других полициклических углеводов (аценафтена, фенантрена, пирена, хризена и их окси-, amino- и ариламинопроизводных).<sup>22</sup>

**Цибаноновый желтый R и оранжевый R.** Сплавления 2-хлорметилантрахинона или его хлорпроизводные с серой и подвергая образовавшийся плав последующей обработке гипохлоритом натрия, получают яркий оранжево-желтый краситель, Цибаноновый желтый R (Майер и Шааршмидт, 1908; CI 1170). Таким же осернением, но при более высокой температуре получают Цибаноновый оранжевый R (CI 1169).<sup>23, 11, 23</sup>

Цибаноновый желтый R и оранжевый R красят в яркие красивые цвета, отличающиеся исключительной прочностью к хлору (5); светопрочность желтого R составляет только 4, а светопрочность оранжевого R 6—7. Однако оба эти красителя были изъяты из торгового ассортимента цибаноновых красителей, так как они ослабляют прочность окрашенного целлюлозного волокна при инсоляции. И действительно, каталитическое действие Цибанонового желтого R и оранжевого R настолько сильно выражено, что эти красители были отобраны для исследования ускоренного окисления целлюлозы под действием света и окислителей (см. гл. XL). При крашении хлопчатобумажной ткани смесью Цибанонового желтого R (или оранжевого R) с красителем, не действующим на целлюлозу, например Каледоновым нефритово-зеленым, который обладает превосходной прочностью к свету, зеленый краситель быстро выгорал под действием света. Удивительно, что, несмотря на это неприятное свойство Цибанонового желтого R, подобные ему красители (Желтый 5G для ситца; Калькозоловый желтый 5G для печати; Сульфантеновый желтый R; Антражелтый GDN) все же выпускаются. При испытании Цибанонового желтого R и Желтого 5G для ситца оказалось, что оба эти красителя обладают одинаковыми красящими свойствами, дают одинаковые цветные реакции и им свойственна одинаковая фотохимическая активность.<sup>24</sup>

Строение Цибанонового желтого R и оранжевого R исследовано Фирц-Давидом и Гиригом.<sup>11</sup> После удаления неорганических солей при помощи обработки горячей водой товарные красители экстрагировали спиртом и из экстракта обоих красителей выделяли 2-метилантрахинон. Элементарный анализ очищенного Желтого R

<sup>21</sup> Fierz-David, *Künstliche organische Farbstoffe, Ergänzungsband*, Berlin, 1935.

<sup>22</sup> Ciba, англ. пат. 431976; 435342; ам. пат. 2027323; IG, герм. пат. 658073.

<sup>23</sup> По данным Томсона (Thompson, *Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry* 4th. ed., т. 1, стр. 423, London), Цибаноновый черный B получается сплавлением серы с 2-метилантрахиноном при 300—330°, но это, очевидно, неверно.

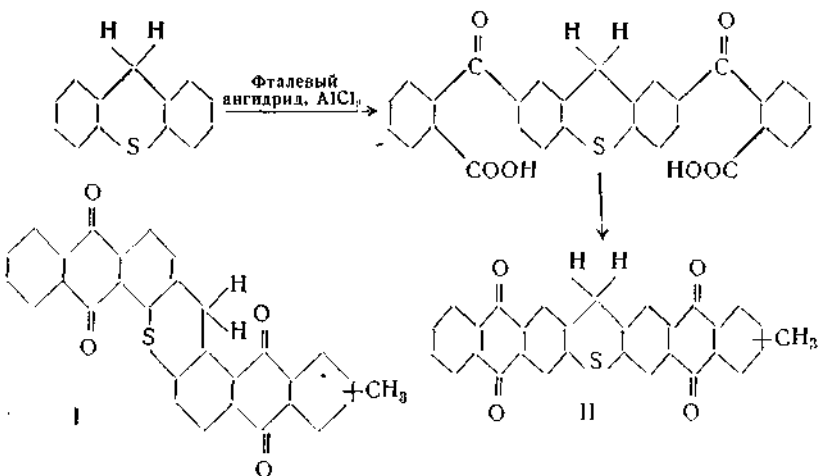
<sup>24</sup> Chandavarkar, Tilak, неопубликованная работа.

<sup>18</sup> Ber. 63, 129 (1930).

<sup>19</sup> Ам. пат. 1758365.

<sup>20</sup> Bibl. Sci and Ind. Repts. 7, 761 (1948).

дал (в %): 76,1 С; 3,4 Н; 8,5 S; [для  $C_{30}H_{16}O_4S$  вычислено (в %): 76,2 С; 3,4 Н; 6,8 S]. Найденный молекулярный вес перилена по Рауэ 495 (вычисленный для  $C_{30}H_{16}O_4S = 472$ ). Краситель дает при окислении хромовой кислотой антрахинон-2-карбоновую кислоту, но он устойчив к перекиси водорода. Из этих данных был сделан вывод, что краситель является, вероятно, бис-антрахинонтиопираном (дифталоилтиоксантеном; I или II).



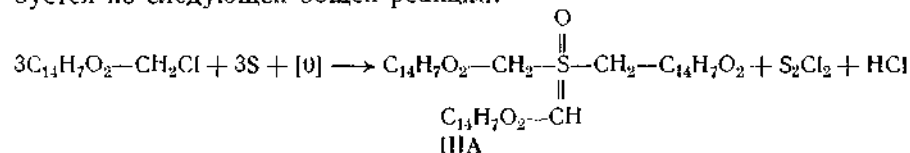
Конденсация фталевого ангидрида и тиоксантена в присутствии хлористого алюминия, сопровождающаяся циклизацией, дает продукт, которому приписали линейное строение II по аналогии с наблюдением Шолля и Сеера,<sup>25</sup> что *o*-дифенилендисульфид (тиантрен) дает при конденсации с фталевым ангидридом и последующей циклизации линейное соединение (II, S вместо  $CH_2$ ). Однако Фирц-Давид и Гиринг определили содержание С и S в соединениях I и II и полученные ими данные значительно отличаются от теоретически вычисленных. Соединение II красит в значительно более бледный цвет, чем Цибановый желтый R, которому в то время приписывалась ангулярная структура I. Некоторые факты, например расхождение между теоретическим рассчитанным содержанием серы и экспериментально найденным, а также то, что при окислительном плавлении наряду с антрахинон-2-карбоновой кислотой не была выделена антрахинон-1-карбоновая кислота, делают строение I мало вероятным. Ша и Тилак<sup>26</sup> повторно исследовали строение Цибанового желтого R и оранжевого R и нашли, что очищенный Цибановый желтый R Фирц-Давида и Гиринга является смесью

<sup>25</sup> Schöff, Seer, Ber. 44, 1233 (1911).

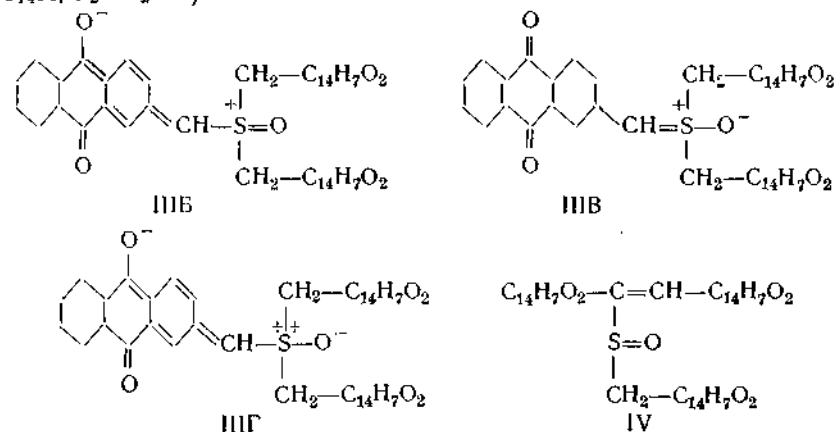
<sup>26</sup> Proc. Indian Acad. Sci. 30A, 1 (1949).

нескольких соединений. При хроматографировании раствора очищенного Цибанового желтого R в тетрахлорэтилене на окиси алюминия на колонке появились три узкие полосы, а при упаривании перколята были получены желтые иглы с т. пл. 368—370°, которые на основании красящих и других свойств считают основным красящим компонентом Цибанового желтого R. По-видимому, это явилось первым случаем, когда удалось выделить сернистый краситель или осерненный кубовый краситель в кристаллическом виде с определенной точкой плавления. При дальнейшем упаривании маточника получили Антрафлавон. Элементарный анализ чистого Цибанового желтого R дает (в %): 76,1 С; 3,6 Н; 4,4 S [вычислено для  $C_{45}H_{26}O_7S$  (в %): 76,1 С; 3,7 Н; 4,5 S].

Принимая во внимание метод получения Цибанового желтого R из 2-хлорметилантрахинона, а также его свойства, можно предположить, что краситель имеет строение III и вероятно образуется по следующей общей реакции:



Интенсивная желтая окраска и стабильность красителя объясняются резонансом между такими структурами, как А, Б, В и Г. Из строения антрафлавона выведена другая структура (IV), которую можно приписать чистому Цибановому желтому R по следующим соображениям: 1) почти количественное превращение 2-бис-антрахинониметилсульфида ( $C_{14}H_7O_2-CH_2-S-CH_2-C_{14}H_7O_2$ ) в Антрафлавон при нагревании до 250°; 2) наличие Антрафлавона в продажном красителе; и 3) возможность протекания реакции присоединения между Антрафлавоном и 2-меркаптометилантрахиноном ( $C_{14}H_7O_2CH_2SH$ )



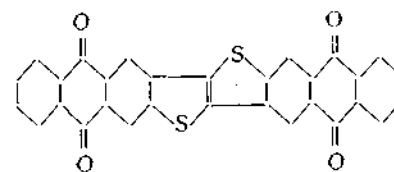
Может быть предложено также строение 2,4,5-три-β-антрахинонил-1,3-оксатиола; в настоящее время ведутся дальнейшие исследования, в том числе восстановление над никелем Ренея и синтез модельных серусодержащих соединений, — производных β-метилантрахинона.<sup>24</sup>

Шааршмидт и Льюйоф кристаллизовали продажный Цибаноновый оранжевый R из нитробензола и установили, что по данным анализа кристаллического вещества (т. пл. > 500°) в молекуле красителя на 1 моль 2-метилантрахинона содержится 1 атом серы.<sup>27</sup> Опыты по восстановлению и окислению не дали положительных результатов, а такие данные, как содержание серы, не приведены. Фирц-Давид и Гиринг, независимо от Шааршмидта и Льюйофа, очистили красители своим обычным методом — исчерпывающей экстракцией спиртом; краситель сам немного растворяется в спирте, так что длительность экстракции пришлось ограничить. Оказалось, что полученные аналитические данные лучше всего согласуются с формулой (C<sub>15</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S); из этого сделан вывод, что Цибаноновый оранжевый R так же структурно связан с желтым R, как Примулин с дегидротитолоудином.<sup>11</sup> На основании изучения окислительно-восстановительных потенциалов Асертон и Тернер<sup>28</sup> пришли к выводу, что в молекуле Цибанонового оранжевого R имеются две антрахиноновые группы; каталитическим восстановлением красителя, повторным окислением лейкосоединения и определением количества образовавшейся перекиси водорода был определен молекулярный вес красителя, равный 513. Ша и Тилак<sup>26</sup> нашли, что в Цибаноновом оранжевом R, очищенном по методу Фирца-Давида и Гиринга, содержалось около 10% Цибанонового желтого R, который был выделен при хроматографировании раствора красителя в тетрагидроэтилене; таким образом ни Фирц-Давид и Гиринг, ни Асертон и Тернер не работали с индивидуальным химическим соединением. Предполагалось, что у Цибанонового оранжевого R скелет Антрафлавона. При перегонке как Цибанонового оранжевого R, так и Антрафлавона с цинковой пылью, хлористым цинком и поваренной солью (восстановление по Клару) в качестве одного из продуктов получался 2-метилантрацен, а при окислении этих красителей азотной кислотой в уксусной кислоте получалась антрахинон-2-карбоновая кислота. Обработка 2-метилантрахинона серой при 300° под уменьшенным давлением дала 2,2'-диантрахинонилэтан (дигидроантрафлавоны), а при 360° — краситель, идентичный по всем свойствам Цибаноновому оранжевому R. Сам дигидроантрафлавоны также образует подобный краситель при нагревании с серой при 360°. При осернении атом серы не вступает ни в положение 1 молекулы 2-метилантрахинона, ни в положения 1,1' молекулы дигидроантрафлавоны, так как осернение 1-хлор-2-метил-

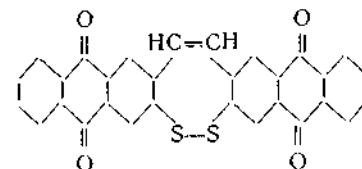
<sup>27</sup> J. prakt. Chem. 113, 48 (1926).

<sup>28</sup> J. Soc. Dyers Colourists 62, 108 (1946).

антрахинона не приводит к Цибаноновому оранжевому R. С другой стороны, 3-хлор-2-метилантрахинон дает краситель, очень близкий Цибаноновому оранжевому R. Конденсированная дитиофеновая (или тиофеновая) структура V удовлетворяет полученным данным. Структура VA является менее вероятной, хотя в настоящее время ее нельзя и отвергнуть.<sup>24</sup>

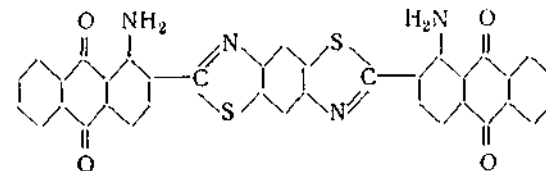


V



VA

Цибаноновый коричневый B (CI 1171) готовят сплавлением 1-амино-2-метилантрахинона с серой примерно при 300°; коричневые цвета, получающиеся при крашении из темно-коричневого гидросульфитного куба, имеют прочность к хлору 3 и к свету 5. Нагревая 1-амино-2-метилантрахинон (110 ч.), *n*-фенилендиамин (32 ч.) и серу (325 ч.) при 200—230° в течение нескольких часов, получают Гидроновый фиолетовый N, который сейчас уже устарел и употребляется только для подцветки Гидроновых синих.<sup>9</sup>



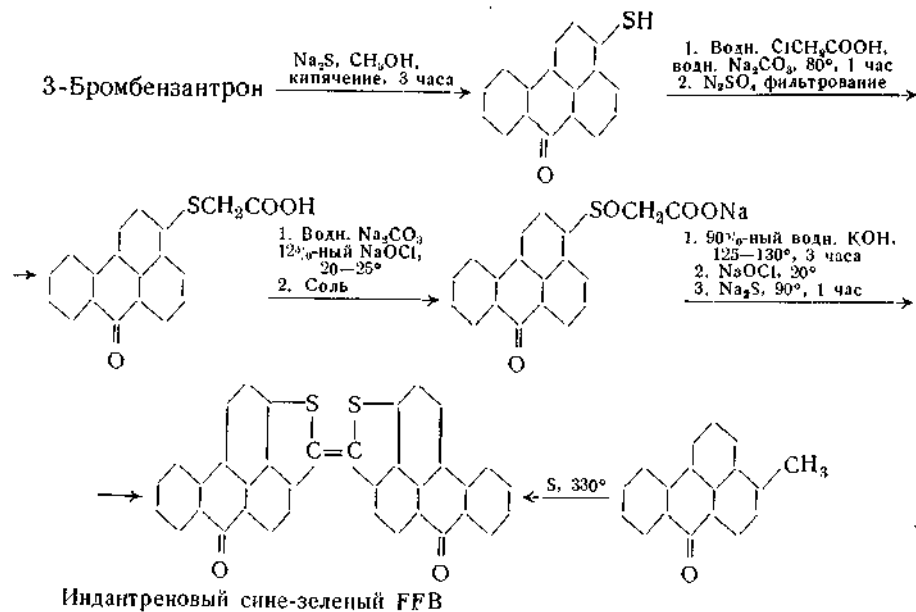
Гидроновый фиолетовый N

При осернении 4-метилбензантрона в кипящем нафталине образуется Цибаноновый синий 3G<sup>29</sup> (Майер и Пфанненштиль, 1908; CI 1173); при более высокой температуре (300—330°) и в отсутствие растворителя действием серы на 4-метилбензантрон получают Цибаноновый черный B, 2B или 2G (CI 1172). Несмотря на то, что Цибаноновый синий 3G лишь умеренно прочен, подобно другим осерненным кубовым красителям этого типа, он успешно приме-

<sup>29</sup> Ciba, герм. пат. 209351, 243751.

## СХЕМА 1

Получение Индантренового сине-зеленого FFB



няется в ситцепечатании. Цибановый синий 3G идентичен Индантреновому сине-зеленому FFB (Лютрингхаус, Навязкий и Эргардт, 1927), полученному другим методом (схема 1).<sup>9,30</sup> При этом краситель получается в значительно более чистом виде, чем по методу осернения, принятому фирмой Сiba; кроме того, этот метод служит доказательством строения Цибанового синего 3G. При взаимодействии 4-метилбензантрона с полисульфидом натрия образуется Цибановый зеленый В (Майер, 1912; CI 1174). Краситель готовится также окислением Цибанового синего 3G двуокисью марганца или азотной кислотой и концентрированной серной кислотой при комнатной температуре.<sup>31</sup> У Цибанового синего 3G и зеленого В светопрочность равна 6—7, но они обладают лишь умеренными прочностями к кипячению с содой и к хлору, — около 3; зеленый В несколько более прочен.

Оба красителя требуют внимания при крашении, так как обладают слабой эгализирующей способностью. При окислении Цибанового синего 3G в нитробензольном растворе азотной кислотой образуется Цибановый оливковый В<sup>31</sup> (CI 1175). В результате окисления Цибанового синего 3G, по-видимому, происходит введение

<sup>30</sup> IG, герм. пат. 483154.

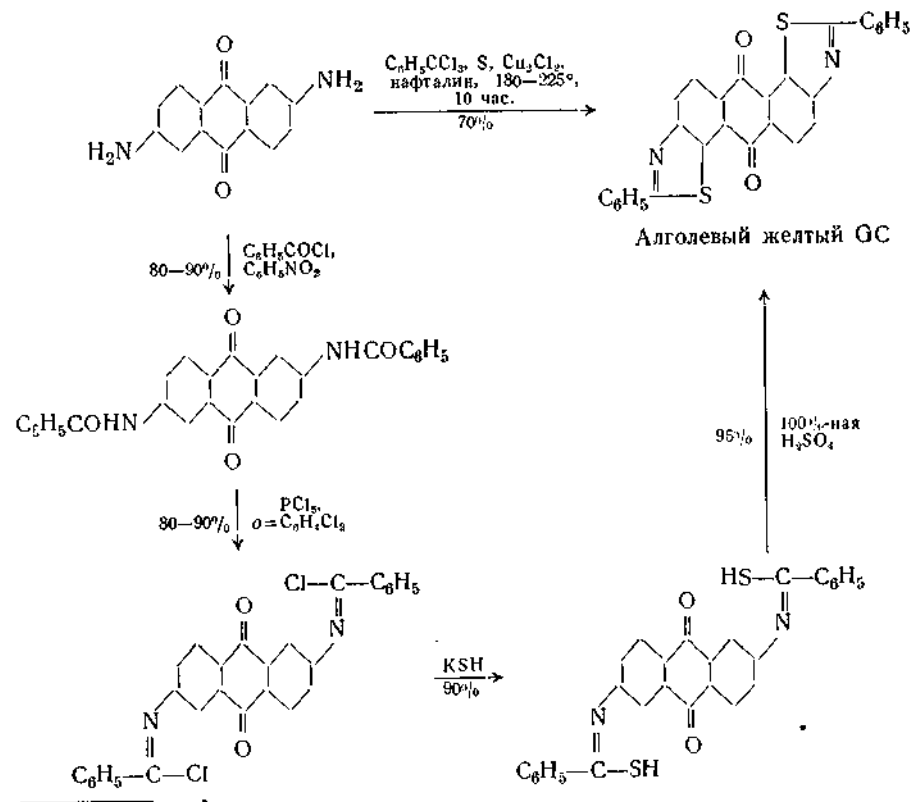
<sup>31</sup> Böhrer und Ciba, герм. пат. 261557; 265194.

гидроксильных групп, вероятно, в положение 2,2' бензантроновых остатков.<sup>32</sup>

При нагревании 2,6-диаминоантрахинона, бензотрихлорида (избыток), серы и небольшого количества хлористой меди в нафталиновом плаве примерно при 220° в течение нескольких часов образуется Алголевый желтый GC (IG; Излер и Качер, 1912).<sup>11,33,34</sup> Этот краситель может получаться с лучшим выходом также в несколько стадий по схеме 2.

## СХЕМА 2

Получение Алголевого желтого GC

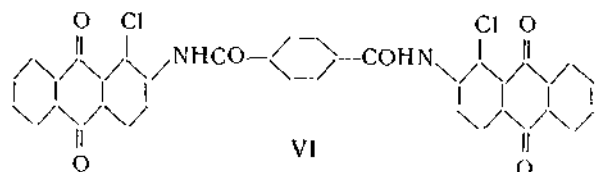


<sup>32</sup> Thomson, Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 4th ed., т. 1 стр. 419, London.

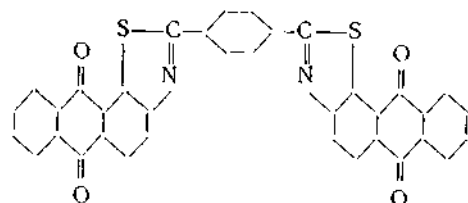
<sup>33</sup> Unger, Böhrer and IG, герм. пат. 492447; см. также Fleischer and Allied Chem. and Dye Corp., ам пат. 2473872; American Cyanamid, ам. пат. 2289292. Смеси 2,6- и 2,7-диаминоантрахинона дают лучший выход, чем один 2,6-диаминоантрахинон; могут применяться 3,7- или 3,6-дихлор- или 1,3,5,7- или 1,3,6,8-тетрахлорпроизводные этих диаминов; du Pont, ам. пат. 2150092; 2164784.

<sup>34</sup> Согласно ссылке 21 Алголевый GC и Антра желтый GC идентичны, но в CI на стр. 372 указано, что последний краситель идентичен Антрафлавому.

Неочищенный краситель диспергируют растворением в концентрированной серной кислоте с последующим выливанием на воду и затем окисляют гипохлоритом. Алголевый желтый GC красит в чисто-желтый цвет из красно-фиолетового куба. Прочности только умеренные (прочность к свету 3—4), но краситель успешно применяется в смеси с Каледоновым нефритовым зеленым для получения ярко-зеленых оттенков. Парадоновый желтый GC (LBH) идентичен по структуре с Алголевым желтым GC, но готовится<sup>32</sup> нагреванием смеси бензальдегида и 1,5-дихлор-2,6-диаминоантрахинона с серой: Алголевый желтый GGC несколько более прочен, чем Алголевый желтый GC, но производство его не выгодно; получается он осернением продукта конденсации (VI) 1-хлор-2-аминоантрахинона с терефталевой кислотой<sup>9</sup>

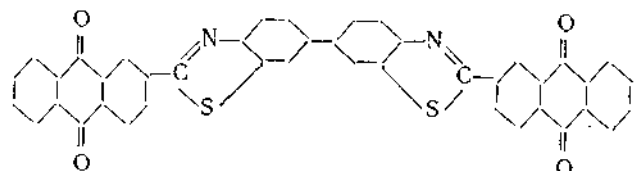


VI



Алголевый желтый GGC

Другим типом производных тиазола является Индантреновый желтый GF, который получают нагреванием β-метилантрахинона (2 моля) с бензидином (1 моль) и избытком серы при 250°



Индантреновый желтый GF

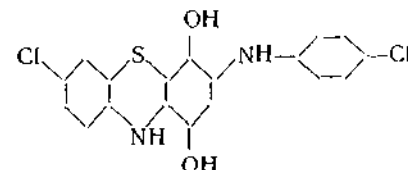
Мелко измельченный продукт окисляется щелочным раствором гипохлорита с образованием яркого и ценного кубового красителя.<sup>35</sup> Его прочность к свету (5) выше, чем у Алголевого желтого GC. При замене бензидина *n*-фенилендиамином получают Алголевый

<sup>35</sup> Kalischer с сотр., герм. пат. 379615.

желтый GR.<sup>9</sup> Структура, предложенная для Индантренового желтого GF нуждается в подтверждении, так как результаты анализа не согласуются с вычисленными данными для углерода, водорода и серы.<sup>11</sup> Меньшая светопрочность этих красителей по сравнению с большинством антрахиноновых кубовых красителей вызывается наличием в их молекуле тиазоловой кольцевой системы.

### ПРОИЗВОДНЫЕ ДИАРИЛАМИНОБЕНЗОХИНОНА

Осернение 2,5-бис-*n*-хлорамино-1,4-бензохинона, или Гелиндонового желтого CG (см. гл. XXVI), водным раствором гидросульфита при повышении температуры в несколько приемов до 135° и выдержке при этой температуре в течение нескольких часов (4 атмосферы) дает тиазинное производное, Гелиндоновый коричневый CV (IG) (CM, MLB; CI 1176).<sup>36</sup> Гелиндоновый коричневый CV является составной частью Гелиндонового черного Т и 3В.<sup>37</sup>



Гелиндоновый коричневый CV

Гелиндоновый хаки С получается осернением того же самого хинона водным раствором сернистого натрия в присутствии хлорного железа под давлением и при температуре 140—145°.<sup>37</sup> Гелиндоновый хаки CR получают нагреванием хлоранила, анилина, серы и воды под давлением при 165°. На шерсти эти Гелиндоновые красители обладают превосходной прочностью к свету. (6—8) и валке (5).

<sup>36</sup> MLB, герм. пат. 262180; 281520—1; 282502—3; см. также B r a s s, Ber. 45, 2529 (1912).

<sup>37</sup> BIOS 1493.

## Глава XXXVII ФТАЛОЦИАНИНЫ

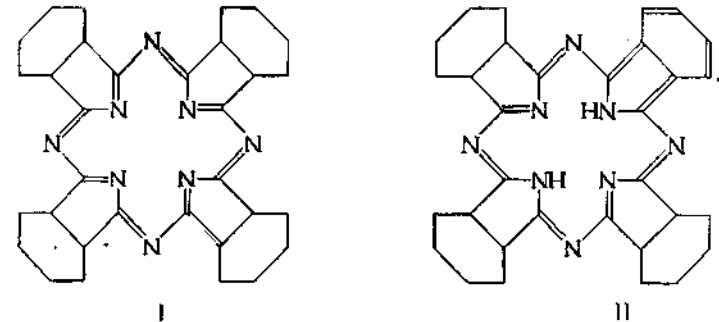
Дисбах и Вейд<sup>1</sup> наблюдали образование голубого пигмента при нагревании пиридинового раствора фталонитрила с однобромистой медью, но не оценили значение своего открытия и не установили химического строения пигмента. В 1928 г. Дэндридж, Данворс, Дрешер и Томас, работники фирмы Scottish Dyes (отделение ICI), отметили, что во фталимиде, полученном пропуском аммиака в расплавленный фталевый ангидрид в железном котле, имеется темно-голубая примесь. Голубой пигмент выделили и оказалось, что это новый тип железоорганического соединения, обладающий замечательными свойствами. В результате этого наблюдения и были открыты фталоцианины, которые составили новую, большую и чрезвычайно ценную группу синтетических красителей.<sup>2,3</sup> Фталоцианин — слово составное, указывающее цвет вещества и происхождение красителя из фталевой кислоты. Вскоре действием металлов, окисей металлов и солей на фталимид и продукты его дегидратации были получены соединения, содержащие медь, никель и другие металлы; были разработаны и промышленные методы получения фталоцианинов. Самым ценным представителем этого класса является медьсодержащий пигмент (Моностраль прочно-голубой BS; ICI, 1934). *o*-Цианбензамид и фталонитрил очень легко реагируют с медью и медными солями; фталоцианин меди образуется с количественным выходом из одного атома меди и четырех молей фталонитрила. Атом меди удерживается молекулой фталоцианина в виде очень прочного внутримолекулярного комплекса. Для фталоцианинов как пигментов характерны яркие и красивые цвета, высокая красящая способность и превосходная прочность к свету, нагреванию, кислоте и щелочи; они широко применяются для подцветывания красок, лаков, типографской краски, для окраски пластических масс, резины, кожи, ткани и других материалов, которые желательно красить в голубой или зеленый очень прочный цвет.

Фталоцианины могут применяться в ситцепечатании для так называемой пигментной печати и для крашения искусственного шелка в массе.<sup>4</sup>

Гелиогеновый голубой В (IG) является фталоцианином меди, методы получения которого были разработаны группой немецких исследователей, независимо от фирмы ICI. С тех пор патенты фирм ICI и IG на фталоцианины стали быстро следовать один за другим; в этих патентах предлагался ряд изменений производственных процессов и описывались сотни производных, многие из которых несомненно смогут быть использованы в качестве красителей и пигментов; они получались, например, галоидированием, сульфированием и другими способами. Хлорированные фталоцианины являются голубовато-зелеными и зелеными пигментами, а сульфокислоты фталоцианина — водорастворимыми красителями, используемыми для крашения текстильных волокон и в производстве лаков.

### СВОЙСТВА И ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ФТАЛОЦИАНИНА

В результате блестящих исследований Линстеда<sup>3,5</sup> установлено строение фталоцианина железа, меди и других металлов, а также исходного не содержащего металла фталоцианина как молекулы, построенной из четырех изоиндольных звеньев. Таким образом, они являются аналогами природных порфиринов; вернее они представляют собой производные порфириновой кольцевой системы.



I  
Тетрабензотетразадегидропорфин  
(тетрабензодегидропорфирин)

II  
Фталоцианин (тетрабензотетразапорфин)  
(тетрабензопорфирин)

Молекула фталоцианина образуется из четырех молекул фталонитрила и двух атомов водорода (или эквивалентного количества металла) конденсацией *o*-динитрильных групп в единую шестнадцатичленную кольцевую систему, аналогичную скелету порфина с единственным отличием, что четыре метиновые группы заменены

<sup>1</sup> Helv. Chim. Acta. 10, 886 (1927).

<sup>2</sup> D andridge, Drescher, Thomas and ICI, англ. пат. 322169; Thorpe, Linstead, Thomas and ICI, англ. пат. 389842; Thorpe, Linstead and ICI, англ. пат. 390149.

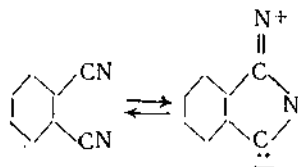
<sup>3</sup> Последние обзоры по химии и по применению фталоцианиновых красителей см. Haddock, J. Soc. Dyers Colourists 61, 68 (1945); Haddock, Linstead, Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry 4th ed., т. IX, стр. 617, London.

<sup>4</sup> См. гл. VI.

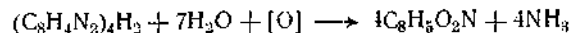
<sup>5</sup> См. также JCS 1016 (1934); Ber. 72, 93 (1939).



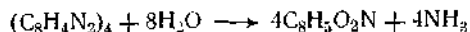
атомами азота.<sup>6</sup> Можно предположить, что фталонитрил реагирует в полярной, изоиндольной форме



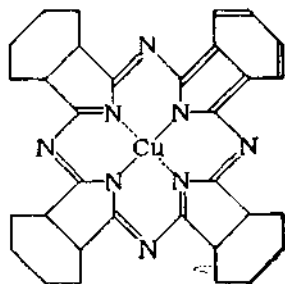
Элементарный анализ не выявляет различия между тетрабензо-тетраазадегидропорфином (I) и исходным, не содержащим металла, фталоцианином принятого строения (II). Взаимодействием с сульфатом церия доказана правильность этой структуры, в которой на 2 атома водорода больше;<sup>7</sup> фталоцианин присоединяет один атом кислорода на моль с образованием 4 молей фталимида и 4 молей аммиака, согласно уравнению:



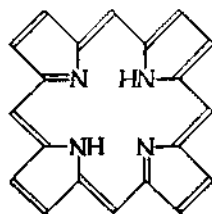
Дегидропорфиновая структура (I) может подвергаться гидролитическому расщеплению без присоединения кислорода:



Молекулярный вес фталоцианина магния, определенный эбулиоскопически, соответствует замещению двух атомов водорода одним атомом магния в формуле, предложенной для фталоцианина.<sup>8</sup>



Фталоцианин меди

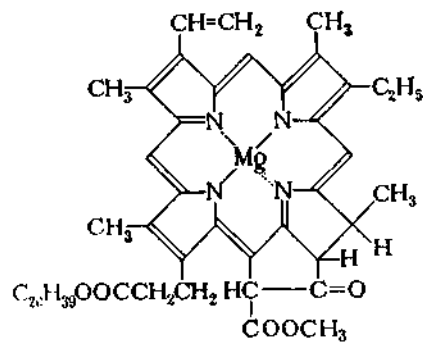
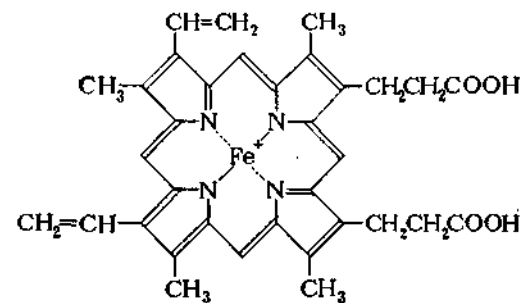


Порфин

<sup>6</sup> Об определении молекулярного веса фталоцианина в серной кислоте см. Sircar сопр., Proc. Natl. Inst. Sci. India 13, 141 (1947).

<sup>7</sup> Dent, Linstead, Lowe, JCS, 1033 (1934).

<sup>8</sup> Linstead, Lowe, JCS 1031 (1934).

Фталь  
Хлорофилл-а

Гемин

Фталоцианины очень близки по строению к хлорофиллу — пигменту зеленых листьев, и гемину — пигменту, который в соединении с протеином образует гемоглобин — красящее вещество крови млекопитающих. Большое количество порфиринов<sup>9</sup> встречается также в животном и в растительном мире; в человеческом организме порфирины появляются при патологических изменениях. Порфирины, производные хлорофилла, найдены также в горючих сланцах, в нефти, угле и иных минералах; их нестабильность при относительно высоких температурах была использована при разработке теорий о строении земной коры.

Сильная окраска и большая прочность характерны как для производных природного порфина, так и для синтетических фталоцианинов. Природные порфирины несколько изменяются при осторожной обработке, но при этом незначительно затрагиваются только боковые цепи, скелет же кольцевой системы обладает замечательной стойкостью. Прочный скелет состоит во всех случаях из ароматической системы, стабилизованной резонансом многих структур. Фталоцианины являются ярко выраженными кристаллическими веществами, — от красно-синего до голубовато-зеленого цвета; они очень устойчивы. Например, фталоцианин меди возгорается без разложения при 550—580°, растворится в концентрированной серной кислоте и снова выделяется в неизменном виде при разбавлении. При разведении раствора фталоцианина магния в концентрированной серной кислоте металл отщепляется, но кольцевая система не затрагивается и получается фталоцианин. Важным свойством фталоцианинов является относительная легкость, с которой они подвергаются замещению в четырех бензольных кольцах. Так, при непосредственном хлорировании в расплавленной смеси хлористого натрия и хлористого алюминия или во фталевом ангидриде возможно замещение всех шестнадцати атомов водорода

<sup>9</sup> Fischer, Ber. 60, 2611 (1933).

<sup>10</sup> Treibs, Angew. Chem. 49, 682 (1936).

атомами хлора; пентадекахлорсоединение является ценным промышленным продуктом. Фталоцианины способны также легко сульфироваться, но они разлагаются азотной кислотой и поэтому их нельзя нитровать. Об ароматическом характере фталоцианиновой системы свидетельствует также ее магнитная анизотропия, которая примерно в 15 раз превышает магнитную анизотропию бензола.<sup>11</sup> Другой характерной особенностью фталоцианинов является легкость образования этих молекул, в которые входит очень сложная кольцевая система. В самом деле склонность фталодинитрила и даже фталимида к образованию фталоцианинов металлов так велика, что эти соединения вероятно получались в качестве побочных продуктов в реакциях с фталимидом и его производными за много лет до того, как их ценность была осознана группой работников ICI.

Все фталоцианины нерастворимы в воде, и металлофталоцианины относят к двум типам соединений, которые отличаются по некоторым иным свойствам.<sup>12</sup> Один тип представлен соединениями натрия, калия, кальция, бария и кадмия; второй тип — производными других металлов. Соединения первого типа, по-видимому, являются солями с электровалентными связями; они нерастворимы в органических растворителях, нелетучи при высокой температуре в вакууме и легко разлагаются кислотой и даже водой с выделением фталоцианина, не содержащего металла в молекуле. Соединения второго типа представляют собой координационно связанные соединения; они умеренно растворимы при кипячении в таких растворителях, как, например, хлорнафталин и хинолин, возгоняются, не разлагаясь при 600° или при более низкой температуре в вакууме и очень стабильны к гидролитическому расщеплению. Наибольшей стабильностью к кислотам обладают фталоцианины, являющиеся производными металлов, атомный радиус которых хорошо уместается в центре молекулы фталоцианина (например, меди, цинка, железа, кобальта и платины); когда атомный радиус металла значительно больше или меньше 1,35 Å (например, марганца или свинца), атом металла легче удаляется из молекулы фталоцианина,<sup>12</sup> и они или совершенно нерастворимы или умеренно растворимы в хлорнафталине, хинолине и других высококипящих растворителях. Некоторые фталоцианины возгоняются в вакууме при температуре до 600° без разложения, а некоторые совсем не возгоняются.

Интересным свойством фталоцианинов металлов, в частности фталоцианина железа, является их способность катализировать реакцию окисления; так, бензальдегид может быть окислен воздухом в присутствии фталоцианина до бензойной кислоты, а дифенилметан до бензофенона.<sup>13</sup> Фталоцианины закисного железа в красителях

для печати в пасте ускоряют проявление, особенно индигоидов, тиоиндигоидов и галоидированных антраценовых красителей.<sup>14</sup>

Строение, приписанное фталоцианинам на основании химических данных, подтверждено и рентгенографически. Кристаллическая структура фталоцианина показывает наличие приблизительно квадратной плоскости молекулы с центром симметрии.<sup>15</sup> Этот центр может быть занят двумя атомами водорода или атомом металла (никеля, меди или платины) без искажения кристаллической решетки; четыре валентности металла должны быть копланарны. Производные металлов с координационным числом, равным 4 (бериллия, марганца, железа и кобальта), также обладают планарной симметрией в кристаллах.<sup>16</sup> Ввиду тетраэдрной симметрии атома кобальта в группе  $CoCl_4^{2-}$  и атома бериллия в различных производных, следует полагать, что планарная конфигурация молекул фталоцианинов кобальта и бериллия свидетельствует о структурной стабильности решетки молекулы фталоцианина, в результате чего атом металла располагается в соответствии с ее пространственной конфигурацией. Кристаллы фталоцианинов различных металлов довольно строго изоморфны, и вступление атома металла вряд ли отражается на размере молекулы. Хауровитц<sup>17</sup> нашел, что молекулы металлических производных порфирина имеют практически те же размеры, что и сама молекула порфирина.

В работе по фталоцианинам Робертсон<sup>18</sup> осуществил первый непосредственный рентгенографический анализ органической молекулы, для которого не потребовалось даже вводить допущения о наличии дискретных атомов. Это оказалось возможным потому, что при кристаллизации фталоцианинов образуются молекулярные структуры с центрами симметрии, в которые с помощью химических реакций могут быть введены атомы различных металлов без заметного нарушения кристаллической структуры. Контурные рентгенограммы, показывающие распределение электронов в молекуле, не только подтвердили структуру, предложенную Линстедом для фталоцианина, но выявили также полную правильность резонансной системы. Измеренные длины связей не дали указаний на наличие *o*-хиноидной структуры или на фиксацию какой-либо одной из структур Кекуле в бензольных кольцах как результат слияния их с пятичленными кольцами. Во всей молекуле в целом наблюдается некоторое отклонение от тетрагональной симметрии, потому что центральные атомы азота сильнее сближены по направлению двух из четырех возможных направлений образования водородных связей. Размеры молекул нескольких изученных фталоцианинов ме-

<sup>14</sup> Chapman с соp. and ICI, англ. пат. 526823.

<sup>15</sup> Robertson, Linstead, Dent, Nature 135, 506 (1935); Robertson, JCS 615 (1935).

<sup>16</sup> Linstead, Robertson, JCS 1736 (1936).

<sup>17</sup> Haurowitz и соp., Ber. 68, 1795 (1935).

<sup>18</sup> Robertson и соp., JCS 1195, 1736 (1936); 219 (1937), 36 (1940).

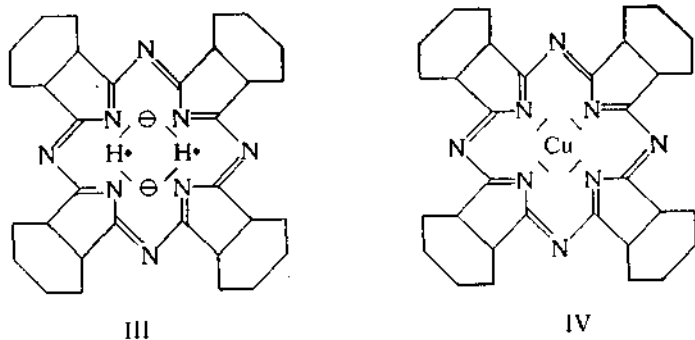
<sup>11</sup> Lonsdale, Proc. Roy. Soc. London, A159, 149 (1937).

<sup>12</sup> Barret, Dent, Linstead, JCS 1725 (1936).

<sup>13</sup> Cook, JCS 1761, 1768, 1845 (1938); Tamamushi, Tohmatsu, Bull. chem. Soc. Japan 15, 223 (1940).

таллов очень близки; немного колеблется только длина связи азот — металл вследствие различия в атомных радиусах. Так, расстояние между атомами азота и металла в молекуле фталоцианина платины равно 2,01 Å, в то время как в молекуле фталоцианина без металла и фталоцианина никеля оно соответственно равно 1,92 и 18,3 Å.

Основываясь на современных исследованиях контуров распределения электронной плотности в молекулах природных порфиринов, фталоцианинов и ряда азопорфинов Эндерман изображает высокую степень симметрии молекул фталоцианинов прилагаемыми структурами III и IV.<sup>19</sup>



Электронные формулы фталоцианина и фталоцианина меди (Эндерман)

В то время, как 1,2- и 2,3-дицианонафталины дают соответствующие нафталоцианины довольно тупого зеленого цвета, 1,8-дицианонафталины не вступают в фталоцианиновую реакцию, что находится в соответствии со строением фталоцианинов.<sup>20</sup> Получены фталоцианины, в молекуле которых четыре бензольных кольца замещены гетероциклическими ядрами; таковы, например, тетрагидрофено-, тетрагидроафено-, тетрапиридино- и тетрапиразинопорфирины.<sup>21</sup> Попытки получить аналоги из пиррола, фурана, изотриазола и изоксазола оказались безуспешными; эту неудачу можно понять, если учесть расположение связей и ароматический характер молекулы фталоцианина. Синтезированы аналоги фталоцианина, в молекуле которых один, два, три и четыре атома аза-азота замещены метиновыми группами; они ярко-зеленого цвета, обладают такой же светопрочностью, как фталоцианины, и более стабильны к окислению.

<sup>19</sup> Endermann, Z. physik. Chem. **190**, 129 (1942).

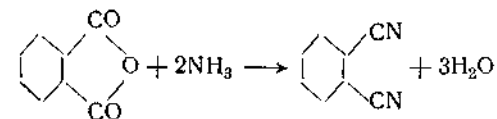
<sup>20</sup> Bradbrook, Linstead, JCS 1744 (1936).

<sup>21</sup> Linstead, Noble, Wright, JCS 911 (1937); Bilton, Linstead, JCS 922 (1937).

## ФТАЛОНИТРИЛЫ

Фталонитрил (иглы из воды, т. пл. 141°) является основным промежуточным продуктом для производства фталоцианина; разработаны процессы непрерывного каталитического синтеза нитрила из фталимида, фталамида и фталаминовой кислоты. Пары одного из этих соединений в смеси с аммиаком можно пропускать над определенными катализаторами, например фосфатами алюминия, магния, циркония или тория или силикатом, арсенатом, арсенидом или боратом алюминия.<sup>22</sup> Амиды можно дегидратировать под давлением галоидангидридами кислот и ацилированным вторичным амином и, если необходимо, третичным основанием в растворителе; так, например, можно применить N-этилформанилид с фосгеном, хлористым сульфуролом или треххлористым фосфором.<sup>23</sup> Firmой du Pont<sup>24</sup> описано получение фталонитрила дегидратацией фталимида или фталата аммония с применением в качестве катализатора основного фосфата алюминия при 300—350°; фирма Ciba применяет галоидные соединения фосфора или серы или галоидангидриды органических кислот с агентами, связывающими кислоту, в инертном растворителе.<sup>25</sup> Фталонитрил получается действием фосгена на фталимид в пиридине или диметиланилине.<sup>26</sup> При орошении газобразного продукта каталитической реакции между фталевым ангидридом и аммиаком очень холодной водой, образуется взвесь, из которой может быть выделен нитрил.<sup>27</sup>

Описаны детали установки и процесс получения фталонитрила фирмой IG в Людвигсгафене.<sup>28</sup> Реакция протекает следующим образом:



Аммиак, нагретый до 340°, пропускают в расплавленный фталевый ангидрид. Образующуюся смесь паров фталевого ангидрида или продукта его реакции с аммиаком нагревают до 400—430° и направляют из нижней части реактора в контактную камеру (рабочий объем около 1000 л), в которой в качестве катализатора находится боксит. Реакция эндотермическая и камера нагревается электричеством. Реакционные газы (фталонитрил + пар + избыток аммиака) охлаждают примерно до 210° и подают в большой охла-

<sup>22</sup> Ciba, англ. пат. 526234.

<sup>23</sup> Geigy, англ. пат. 532516.

<sup>24</sup> du Pont, англ. пат. 515192.

<sup>25</sup> Ciba, англ. пат. 519888.

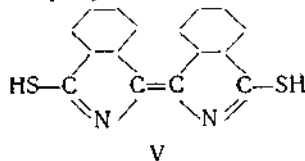
<sup>26</sup> Davies, Jones and ICI, англ. пат. 441399.

<sup>27</sup> Bowler and du Pont, ам. пат. 2232836.

<sup>28</sup> BIOS 986.

жденный алюминиевый сепаратор, заполненный холодным газообразным аммиаком, где фталонитрил быстро охлаждается ниже температуры его плавления. Около 90% всего фталонитрила отделяются на этой стадии в виде тонкого ярко-желтого порошка; остальное количество (общий выход составляет 91—92%) выделяется осаждением в ряде камер и фильтрованием газового потока. После сушки при 55—60° получается 89,8—91,7%-ный фталонитрил.

Фталонитрил вступает в интересную реакцию с сероводородом в спиртовом растворе, образуя соединение V, которое может быть



превращено в моно- или диалкилтиозифры.<sup>29</sup> При их конденсации с соединениями, в молекуле которых имеется реакционноспособная метиленовая группа, получают окрашенные производные, которые можно использовать в качестве пигментов, кубовых красителей, или после сульфирования в качестве красителей для шерсти. Например, α-нафтол дает зеленовато-голубой кубовый краситель, 4,5-бензотиоиндоксил — зеленый кубовый краситель, а 1-фенил-3-метил-5-пирозолон — фиолетовый кубовый краситель. При взаимодействии с ариламинами происходит замещение одной или обеих алкилтиольных групп и образуются пигменты или красители для шерсти или для ацетатного шелка. Дианилинопроизводное коричневого цвета; при введении заместителей происходит повышение цвета до красного, оранжевого и желтого.<sup>30</sup>

#### ФТАЛОЦИАНИНЫ, НЕ СОДЕРЖАЩИЕ МЕТАЛЛА

Фталоцианины, не содержащие в молекуле металла, лучше всего получать отщеплением металла от соответствующих фталоцианинов металлов. От фталоцианинов свинца, олова и марганца металлы могут быть отщеплены обработкой 100%-ной серной кислотой,<sup>31</sup> в то время как динатрийфталоцианин гладко переходит в фталоцианин при простом перемешивании с холодным метанолом.<sup>32</sup> Фирма IG получает не содержащий металла фталоцианин (Гелиогеновый голубой G) из натриевого соединения, которое образуется при растворении металлического натрия (28 кг) в Интрасольване HS (смесь изогексилового и изогептилового спиртов с т. кип. 145—155°) при 60°; к полученному раствору добавляют фталонитрил (256 кг) и нагревают при 145—150° в течение 5 часов. Продукт

<sup>29</sup> Drew, Kelly and ICI, англ. пат. 516342.

<sup>30</sup> Davies and ICI, англ. пат. 517630; 519064.

<sup>31</sup> Byrne, Linstead, Lowe, JCS 1020 (1934).

<sup>32</sup> Dent and ICI, ам. пат. 2214454.

отфильтровывают от горячего растворителя и освобождают от металла перемешиванием с метанолом при 20° в течение 6 часов в турбосмесителе. Не содержащий натрия фталоцианин собирают в закрытом фильтрпрессе и отмывают от щелочи метанолом и водой. Выход количественный.

Фталоцианин образуется при нагревании фталонитрила в запаянном стеклянном сосуде при 350—360°.<sup>33</sup> Два добавочных атома водорода, необходимых для тетрамеризации фталонитрила до фталоцианина, получаются за счет разложения самого фталонитрила; для достижения этой цели можно добавлять в качестве промотора реакции также и различные вещества. Среди многих предложенных веществ имеются амиды кислот,<sup>34</sup> триэтаноламин,<sup>35</sup> фенолы, нафтолы, или алифатические оксисоединения.<sup>36</sup> При нагревании фталонитрила или одного из его производных с едким кали для получения фталоцианина, не содержащего металла, полезно добавлять метилглюкамин.<sup>37</sup>

Хлорирование фталоцианина для введения 14—15 атомов хлора в молекулу можно проводить в расплавленном фталевом ангидриде (10 ч.) с примесью трехсернистой сурьмы (0,15 ч.) при 155—160°. Продукт реакции очищают растворением в хлорсульфоновой кислоте и моногидрате и осаждением водой. Фирма IG выпускает этот продукт под названием Гелиогеновый зеленый GG.<sup>38</sup>

#### ПОЛУЧЕНИЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕТАЛЛОВ

Фталоцианины были получены из металлов всех групп периодической системы. Ниже приводится их перечень по группам; группа I — Li, Na, K, Cu, Ag; группа II — Be, Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Hg; группа III — Al; группа IV — Sn, Pb; группа V — V, Sb; группа VI — Cr, Mo; группа VII — Mn; группа VIII — Fe, Co, Ni, Pd, Pt. Фталоцианины металлов бывают разного цвета: от красновато-голубого до зеленого; медное соединение имеет наиболее красный оттенок; по усилению зеленого оттенка фталоцианины располагаются в следующий ряд: фталоцианин никеля, кобальта, фталоцианин, не содержащий металла, фталоцианин цинка, алюминия, бериллия, олова и свинца.

При общем изучении поведения фталоцианина как комплексобразующей группы, Линстед применял в основном три метода для получения производных девятнадцати металлов. В патентной литературе (см. ниже при фталоцианине меди) описаны различные видоизменения этих методов.

<sup>33</sup> Heilbron, Linstead, Thorpe and ICI, англ. пат. 410814.

<sup>34</sup> IG, англ. пат. 457526.

<sup>35</sup> Lowe and ICI, англ. пат. 460594.

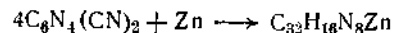
<sup>36</sup> IG, герм. пат. 696334.

<sup>37</sup> Palmer, Gross and du Pont, ам. пат. 2413191.

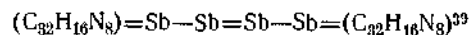
<sup>38</sup> BIOS 960.

1. Сам фталоцианин образует фталоцианины металлов при нагревании с металлом или подходящей растворимой солью в высококипящих растворителях.

2. Наиболее широко распространенный метод — взаимодействие металла или его соли с фталонитрилом или с аналогичным *o*-динитрилом, являющимся производным дикарбоновой кислоты, легко образующей ангидрид. При нагревании фталонитрила со свободным металлом, например с цинком, образуется фталоцианин металла по простой реакции:

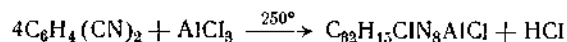


Интерес представляет фталоцианин кальция, так как он легко превращается в производные других металлов. Исключением является производное сурьмы, которому соответствует формула  $(C_{32}H_{16}N_8)Sb_2$ . Пространства в центре молекулы фталоцианина не достаточно для размещения двух атомов сурьмы; поэтому для того, чтобы валентность сурьмы была насыщена, этому соединению следует приписать такую структуру, в которой каждый из двух концевых атомов сурьмы находится в центре молекулы фталоцианина.



Нафталоцианин магния является интересным веществом, хорошо растворяющимся в холодном эфире.<sup>20</sup>

При употреблении хлоридов металлов может происходить хлорирование бензольного кольца; в то время как при температуре ниже 200° фталонитрил дает с однохлористой медью фталоцианин меди, при более высокой температуре в присутствии двуххлористой меди образуется 4-монохлорфталоцианин меди:  $4C_6H_4(CN)_2 + CuCl_2 \rightarrow C_{32}H_{15}ClN_8Cu + HCl$ . Могут протекать также и реакции присоединения, при которых галоид остается связанным с металлом; так, например, двуххлористое олово энергично реагирует с фталонитрилом с образованием комплексного соединения двуххлористого олова и фталоцианина:  $4C_6H_4(CN)_2 + SnCl_2 \rightarrow C_{32}H_{16}N_8SnCl_2$ . Возможно также и одновременное протекание обеих реакций:



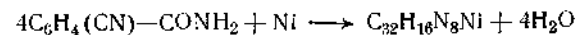
Аналогично ведет себя и четыреххлористое олово, образуя комплексное соединение двуххлористого олова и хлорфталоцианина. Хлористый магний и пятихлористая сурьма не реагируют с фталонитрилом. Действие хлористого алюминия, двуххлористого олова и четыреххлористого олова представляет особый интерес, так как образуются фталоцианины, содержащие электровалентно связанный хлор. При обработке щелочью электровалентно связанный хлор может быть замещен гидроксильной группой, в то время как атом

<sup>39</sup> Barret, Frye, Linstead, JCS 1157 (1938).

хлора в ядре не затрагивается. При восстановлении водородом комплексного соединения двуххлористого олова с фталонитрилом образуется фталоцианин двувалентного олова, который получается также при взаимодействии металлического олова с нитрилом при 300°. В результате реакции комплексного соединения двуххлористого олова и фталоцианина с диатрийфталоцианином в кипящем хлорнафталине получается фталоцианин четырехвалентного олова  $Sn(C_{32}H_{16}N_8)_2$ , который является единственным в своем роде соединением среди фталоцианинов металлов, так как в его молекуле два фталоцианиновых остатка соединены с одним атомом металла.<sup>12</sup>

При действии окислами металлов (например, свинцовым глетом, амидом натрия) протекают более сложные реакции.

3. При нагревании *o*-цианобензамида, с металлом происходит дегидратация и соединение с металлом:



Хотя этот метод дает более низкие выходы, чем фталонитрильная реакция, он все же с успехом применяется в особых случаях; так, например, окись магния дает с *o*-цианобензамидом соответствующий фталоцианин с хорошим выходом.

4. Известен также метод Уайлера, весьма ценный для промышленности, заключающийся в нагревании фталевой кислоты, ее ангидрида или амида с мочевиной и металлом или солью металла. Ниже приводится подробное описание этого метода.

Производные фталевой кислоты и ее нитрила, которые трудно или невозможно получить прямым замещением, могут быть приготовлены из соответствующих промежуточных продуктов, например из *o*-дихлорсоединений; они могут быть затем использованы для получения фталоцианиновых пигментов, замещенных в ядре, которые не могут быть получены непосредственным замещением фталоцианинов. Примерами таких соединений могут служить: ацетамидное,<sup>40</sup> бензоильное и нафтоильное,<sup>41</sup> фенильное,<sup>42</sup> алкоксильное и арилоксильное,<sup>43</sup> бензоксильное, бензотиазильное и бензимидазильное<sup>44</sup> производные. Производные фталоцианина можно подвергнуть сульфированию и употреблять как красители или как цветные лаки.<sup>45</sup>

### ФТАЛОЦИАНИН МЕДИ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

Самым ценным фталоцианиновым пигментом является медное соединение (Монастраль прочно-голубой BS, ICI; Гелиогеновый голубой В и N, IG); в промышленности его получают главным обра-

<sup>40</sup> IG, англ. пат. 481134.

<sup>41</sup> IG, англ. пат. 468043.

<sup>42</sup> IG, англ. пат. 470542.

<sup>43</sup> IG, англ. пат. 470703.

<sup>44</sup> IG, англ. пат. 488201.

<sup>45</sup> IG, англ. пат. 491151.

зом из фталонитрила; фирма IG применяла конденсацию фталевого ангидрида с мочевиной, когда не хватало фталонитрила.<sup>38, 46, 47</sup> Смесь фталонитрила (4 моля) и однохлористой меди (1 моль) нагревают при температуре плавления нитрила (141°); так как реакция экзотермичная, то температура повышается до 260—300°, и реакция завершается в течение часа. При этом выход достигает 92,5%. Описан непрерывный процесс, примененный недавно фирмой IG,<sup>38</sup> в котором смесь нитрила (4 моля) и однохлористой меди (2 моля) подается на непрерывно вращающуюся ленту с электрическим обогревом, что позволяет точно регулировать температуру. Лента заключена в рубашку, заполненную азотом под небольшим давлением. С ленты продукт падает в дробилку.

В процессе с мочевиной и растворителем фталевый ангидрид (373 кг), мочевины (600 кг), однохлористую медь (70 кг) и пятиокись мышьяка (10 кг) нагревают в трихлорбензоле до 160° в реакторе с мешалкой. Вместо окиси мышьяка можно применять безводное хлорное железо (одно или в смеси с хлористым алюминием). Когда бурная реакция утихнет, смесь нагревают при 200° в течение 5 часов, непрерывно отгоняя трихлорбензол. Затем остаток разбавляют горячим трихлорбензолом, фильтруют и промывают трихлорбензолом. Пасту высушивают, промывают ее перемешиванием с разбавленной соляной кислотой при 96° в течение одного часа, фильтруют, промывают и сушат (выход 343 кг в расчете на 100%-ный фталоцианин меди).

Технический фталоцианин меди, полученный таким образом, очищают растворением измельченного вещества в 96%-ной серной кислоте и осаждением горячей воды. Осадок собирают, промывают аммиаком, превращают в 18%-ную водную пасту с помощью диспергатора (например, Эмульфора FM — моноолеиновый эфир триэтанолamina) и сушат до образования тонкого порошка. Фталоцианин меди выпускается под названием Гелиогеновый голубой В или N в зависимости от того, получался ли он из фталонитрила или из фталевого ангидрида и мочевины. При обработке концентрированной серной кислотой β-модификация Гелиогенового голубого В превращается в ценную α-модификацию; попытки заменить обработку концентрированной серной кислотой дроблением с солью не увенчались успехом. Фирма IG выпускает фталоцианин меди различных марок, например Гелиогеновый голубой BT, Вулкан прочно-голубой 5G (для резины), Гелиогеновый голубой BK и Гелиогеновый голубой NCB (для нитроцеллюлозного лака), которые отличаются как по процентному содержанию чистого пигмента и физическому состоянию, так и по специальному назначению продукта.

<sup>46-47</sup> Подробное описание методов, применявшихся фирмой IG для получения фталоцианиновых пигментов и красителей, см. ссылку <sup>38</sup>; <sup>46</sup> FIAT 1309; <sup>47</sup> FIAT 1313, III, стр. 273—347.

Лехер, Ласи и Орем<sup>48</sup> наблюдали, что в отсутствие воздуха чистые галогениды меди или медный порошок не реагируют с фталонитрилом в кипящем пиридине. Кислород окисляет однохлористую медь, растворенную в пиридине. Комплексное соединение пиридина с двуххлористой медью осаждается и образуется коллоидальный раствор окиси меди; возможно также образование галлоидокиси меди. Кислород окисляет медный порошок, суспендированный в кипящем пиридине. Для превращения фталонитрила в фталоцианин меди в кипящем пиридине требуется наличие окисного соединения меди, предпочтительно в присутствии мягкого восстановителя, например одноголоидного соединения меди или меди. Одноголоидное соединение меди реакционноспособно в присутствии кислорода. Так же реакционноспособна тонко диспергированная окись меди, галлоидокись меди или смесь двугаллоидного соединения меди с окисью меди. В отсутствие восстановителя его роль выполняет часть образующегося пигмента.

Чистоту образца фталонитрила можно определить, используя количественное превращение нитрила в фталоцианин меди в заданных условиях. Так, нитрил (51,2 г), нитробензол (350 мл), однохлористую медь (20 г) и пиридин (16 г) нагревают при 190—200° в течение 1,5 часа. Часть нитробензола (200 мл) отгоняют; осадок фильтруют горячим и промывают горячим нитробензолом и метиловым спиртом до получения бесцветного фильтрата, затем экстрагируют горячей 5%-ной соляной кислотой, еще раз фильтруют, последовательно промывают водой, метанолом и ацетоном, сушат и взвешивают.<sup>47</sup>

Гелиогеновый зеленый В является тетрафенилфталоцианином меди, полученным нагреванием смеси пиридина (8 ч.) однохлористой меди (19,5 ч.), 3,4-дицианодифенила (80 ч.) и *o*-дихлорбензола (390 ч.) при 176—178°. У этого пигмента более голубой и несколько более светлый оттенок, чем у Гелиогенового зеленого G; прочности обоих пигментов одинаковы.<sup>49</sup>

**Усовершенствованные методы получения фталоцианина меди.** Несмотря на то, что фталоцианин меди может быть легко приготовлен нагреванием фталонитрила с медью или медной солью, в патентной литературе предложено большое число видоизменений методов получения фталоцианина меди и фталоцианинов других металлов. По имеющимся данным полезно применять разбавители, амиды кислот<sup>34</sup> и третичные основания.<sup>50</sup> Для регулирования температуры сильно экзотермической реакции к реакционной смеси добавляется большое количество инертных соединений, например поваренной соли.<sup>51</sup> Нагревают смесь ароматических *o*-динитрилов

<sup>48</sup> JACS 63, 1326 (1941).

<sup>49</sup> BIOS Misc. Report 20.

<sup>50</sup> IG, англ. пат. 458780.

<sup>51</sup> IG, франц. пат. 799901.

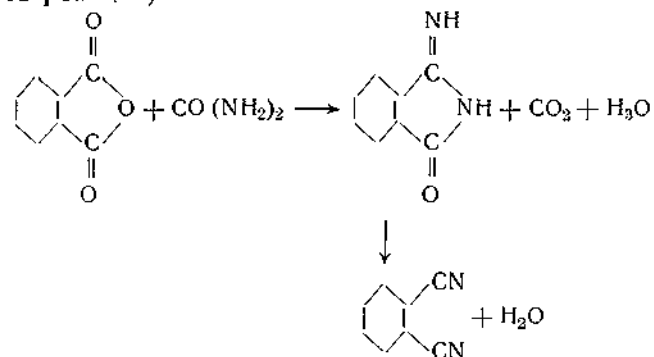
и амидов или цианамидов щелочных или щелочноземельных металлов в органическом разбавителе без гидроксильных и меркапто- групп в молекуле, после чего добавляется спирт, меркаптан или фенол.<sup>52</sup> Когда реакцию проводят в органическом растворителе (например, нитробензоле), в качестве катализаторов добавляют небольшие количества окиси, гидроокиси или карбоната щелочных металлов.<sup>53</sup> Фталоцианин меди может быть приготовлен из фталонитрила, в котором допустима примесь фталамида, обработкой медной солью и аммиаком в инертном разбавителе при 180—220°.<sup>54</sup> Фталоцианиновая конденсация может быть проведена в этиленгликоле при 137—140°, триэтиленгликоле при 165—170° или в бутилкарбонате при 225°.<sup>55</sup> Пары фталонитрила можно приводить в соприкосновение с медной поверхностью при 225—230° и пигмент удалять скребком для обновления поверхности меди.<sup>56</sup>

Хорошее перемешивание плава достигается при проведении реакции между фталонитрилом и измельченной медью при 220—225°, причем оба реагента загружают отдельными порциями, добавляя последующие порции, после того как предыдущая полностью прореагировала, и повторяя загрузки до заполнения аппарата. Хлористый аммоний, двухлористое и четырехлористое олово, треххлористые сурьма и алюминий и однохлористая медь действуют как катализаторы, т. е. инициируют реакцию и способствуют ее завершению при 180°.<sup>57</sup> Реакция может быть проведена в противнях с использованием инфракрасных лучей в качестве источника тепла; этот метод описан фирмой du Pont для ряда фталоцианинов металлов, для плавов сернистых красителей и для превращения ариламиносульфатов в *n*-аминоарилсульфоновые кислоты.<sup>58</sup>

Фталоцианин может образоваться *in situ* при нагревании *o*-хлорили *o*-бромбензонитрилов с цианидом меди;<sup>59</sup> выход улучшается при добавлении металлической меди.<sup>60</sup> Так же могут применяться *o*-дихлор- или *o*-дибромсоединения в присутствии органических азотистых оснований.<sup>61</sup> Преимущество мочевинового метода Уайлера<sup>62</sup> перед фталонитрильным методом заключается в том, что в нем используются легко доступные фталевая кислота, ее ангидрид или амид. Выход значительно улучшается при добавлении борной кислоты, молибдата аммония или других соединений V или VI групп перио-

дической системы элементов.<sup>63</sup> Согласно Хаддоку и в противоположность данным Сандера,<sup>64</sup> иминофталоимид образуется в качестве промежуточного продукта, так как при взаимодействии фталевого ангидрида с мочевиной в присутствии молибдата аммония и в отсутствие металла получается хороший выход иминофталоимида. Последний затем дегидратируется, превращаясь в фталонитрил.

Фталевый ангидрид можно нагревать с фталатом металла и нафталинсульфоокислотой (последняя препятствует затвердеванию продуктов реакции).<sup>65</sup>



Вместо мочевины можно применять аминсульфоокислоту,<sup>66</sup> дициандиамид<sup>67</sup> или *n*-толуолсульфамид.

**Хлорирование фталоцианина меди.** Непосредственным хлорированием можно ввести 15—16 атомов хлора в молекулу фталоцианина; реакция хлорирования является важной реакцией для промышленного получения фталоцианина меди, потому что при этом образуется красивый и прочный пигмент.<sup>68</sup> В первую очередь замещаются положения 4 и 5 в бензольном кольце, и это мало отражается на цвете; октахлорзамещенное соединение еще голубого цвета. Замещение в положениях 3 и 6 оказывает батохромное действие; об этом свидетельствует зеленый цвет октахлорфталоцианина, полученного синтетически из 3,6-дихлорфталевого кислоты. В производстве ценного зеленого пигмента хлорированием фталоцианина меди процесс ведут до тех пор, пока не будет введено 15—16 атомов хлора. Предложены различные растворители; из них в промышленности употребляются: 1) смесь плавленного хлористого алюминия с хлористым натрием и 2) плавленный фталевый

<sup>52</sup> IG, герм. пат. 741251.

<sup>53</sup> Ciba, англ. пат. 538957.

<sup>54</sup> Fairweather and American Cyanamid, англ. пат. 559247; American Cyanamid, ам. пат. 2302612; 2318783; 2318787.

<sup>55</sup> Turek and Interchemical Corp., ам. пат. 2138413.

<sup>56</sup> Turek and Interchemical Corp., ам. пат. 2245098.

<sup>57</sup> du Pont, ам. пат. 2160837.

<sup>58</sup> du Pont and ICI, англ. пат. 552124.

<sup>59</sup> Linstead and ICI, англ. пат. 418367.

<sup>60</sup> Montecatini, англ. пат. 498831.

<sup>61</sup> IG, англ. пат. 490744—5.

<sup>62</sup> Wylter and ICI, англ. пат. 464126.

<sup>63</sup> Riley and ICI, англ. пат. 476243; см. также Moser, ам. пат. 2469663; O'Neal, англ. пат. 638713.

<sup>64</sup> Die Chemie 225 (1942).

<sup>65</sup> Jaffe, бельг. пат. 450302, 450362, 450950.

<sup>66</sup> Wylter and ICI, англ. пат. 457786.

<sup>67</sup> Montecatini, англ. пат. 503029.

<sup>68</sup> В присутствии железа или треххлористой сурьмы двуххлористая сера может применяться для получения фталоцианинов, содержащих примерно 50% хлора в молекуле; du Pont, ам. пат. 2377685.



ангидрид. Хлористый алюминий (924 ч.), сухую каменную соль (194 ч.) сплавляют при 170° и при 155—165° при перемешивании вносят в плав фталоцианин меди. Хлорирование начинается при той же температуре, и процесс идет без применения внешнего обогрева, но к концу реакции, которая продолжается около 20 часов, реакционная смесь может быть нагрета до 180—190°. Горячий плав выливают в воду, добавляя небольшое количество соляной кислоты, смесь перемешивают в течение 2 часов, после чего осадок фильтруют, промывают и сушат.<sup>68</sup> Фирма IG выпускает продукт, содержащий 15 атомов хлора на моль фталоцианина меди, под маркой Гелиогеновый зеленый G. Подобно исходному пигменту продукт хлорирования может быть очищен растворением в концентрированной серной кислоте и осаждением водой. При хлорировании фталоцианина меди в хлорангидридах кислот, в частности, в хлорангидриде фталевой кислоты, получают с количественным выходом продукты высокой чистоты с ценными колористическими свойствами в порошкообразном виде. Фирма IG разработала метод хлорирования под давлением; пигмент (2 кг) и трехсернистую сурьму (0,06 кг) суспендируют в четыреххлористом углероде в автоклаве и пропускают хлор при 150—180°.<sup>67</sup> Гексадекахлорфталоцианин меди может быть получен нагреванием тетрачлорфталевого ангидрида (17 ч.), мочевины (63 ч.), молибдата аммония (0,1 ч.) и хлористой меди (4,3 ч.) в нитробензоле при 150—230° до завершения реакции.<sup>69</sup>

Хлорпроизводные фталоцианина меди и других металлов являются не только ценными пигментами, но представляют интерес как промежуточные продукты для получения других производных (например, арилокси-, алкиламино- и ариламинофталоцианинов) замещением атомов хлора.<sup>70</sup> Пигменты для бумаги готовят нагреванием хлорированных фталоцианинов с тиолом (например, тиофенолом) в спирте с т. кип. >150° в присутствии щелочи.<sup>71</sup>

Описано фторирование различных углеводов, промежуточных продуктов и красителей, растворенных или суспендированных в фтористом водороде;<sup>72</sup> в молекулу фталоцианина было введено до 7 атомов фтора на моль.<sup>73</sup>

**Фталоцианины как пигменты.** Благодаря присущей фталоцианинам яркости и стабильности они особенно ценны как пигменты; но из нескольких сот описанных производных фталоцианинов только три широко применяются для окраски типографских чернил, красок, лаков, эмалей, пластмасс и других материалов. Это фталоцианины, не содержащие металла в молекуле (Моностраль прочно-

голубой G, ICI), фталоцианин меди (Моностраль прочно-голубой В) и высокохлорированный фталоцианин меди (Моностраль прочно-зеленый G). Как обычно, физическая форма пигментов имеет большое значение, и было уделено много внимания методам, с помощью которых фталоцианиновые пигменты могли бы быть получены в таком дисперсном состоянии, при котором достигаются максимальная яркость, а также красящая и кроющая способность.<sup>47</sup> Чистые кристаллические соединения не представляют ценности как пигменты. Основной метод диспергирования заключается в растворении пигмента в концентрированной серной кислоте и выливание раствора в воду или в раствор диспергирующего агента, например продукта конденсации формальдегида с алкилнафталинсульфокислотой; в патентной литературе описаны различные детали такой обработки.<sup>74</sup> Сила и яркость оттенка фталоцианина, так же как антрахиноновых и тиоиндигоидных кубовых красителей, повышается при разбавлении раствора пигмента в серной кислоте турбулентным потоком воды.<sup>75</sup> Фталоцианин растворяют в плаве нафталин-2-сульфокислоты (или концентрированной фосфорной кислоте) и выливают в воду.<sup>76</sup> Для того чтобы обеспечить лучшую дисперсность пигмента в резине, фталоцианины растворяют в серной или в фосфорной кислоте вместе с жирной кислотой, которая содержит не меньше 12 атомов углерода в молекуле, выливают в горячую воду и перемешивают.<sup>77</sup> Наконец, пигмент может быть растерт или размолот в присутствии водорастворимых диспергаторов, например сульфированных масел или сульфированных высокомолекулярных спиртов жирного ряда. Фталоцианиновые пигменты с тонкой структурой, способные образовать однородную стабильную дисперсию в краске, лаке или носителе лака, могут быть получены введением алюминиевой или натриевой соли бензойной кислоты и сульфата алюминия во влажную пасту пигмента и последующей сушкой полученной смеси.<sup>78</sup> В процессе приготовления, хранения и употребления полученных дисперсий фталоцианинов следует учитывать большую его склонность к обратному переходу в кристаллическое состояние. Пигменты «выдающейся яркости и стабильности окраски» получают смешением голубых фталоцианинов с желтыми α-ариламиноантрахинонами; их колористические свойства превосходят рассчитанные, исходя из каждого пигмента в отдельности.<sup>79</sup>

Вследствие яркости и светопрочности фталоцианинов они представляют ценность для многих целей, но ряд других присущих им

<sup>68</sup> Sandoz, англ. пат. 585727.  
<sup>69</sup> IG, англ. пат. 469139, 471435.  
<sup>70</sup> Sandoz, англ. пат. 588231; 629488; ам. пат. 2456274.  
<sup>71</sup> du Pont, ам. пат. 2013030.  
<sup>72</sup> du Pont, ам. пат. 2227628.

<sup>73</sup> du Pont, ам. пат. 2334812.

<sup>74</sup> Jaffe, бельг. пат. 450360—1.

<sup>75</sup> du Pont, ам. пат. 2291452.

<sup>76</sup> Harmon, Color Works, ам. пат. 2327472.

<sup>77</sup> American Cyanamid, ам. пат. 2505744.



свойств делает их особенно пригодными для некоторых материалов. Спектр отражения фталоцианина меди очень близок спектру отражения идеального цвета, «минус красного» в процессах трехцветной печати. Благодаря присущей фталоцианинам прочности к извести, они нашли применение в клеевых и водяных красках, применяемых для окраски свежоштукатуренных стен. Их прочность к щелочам позволяет употреблять их для крашения вискозы в массе; выпускается фталоцианин меди специальной марки с необходимой дисперсностью (например, Моностраль прочно-голубой BVS в пасте). Будучи очень стабильными к нагреву, фталоцианины с успехом применяются для окрашивания изделий из терморезистивной пластмассы.

### РАЗЛИЧНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ

**Сульфокислоты.** При нагревании фталоцианина меди с восьмикратным по весу количеством 26%-ного олеума сначала при 25° и затем при 60—61° в течение 12 часов получается дисульфокислота. При вылипании сульфосмеси в раствор соли продукт реакции может быть выделен с 91,5%-ным выходом.

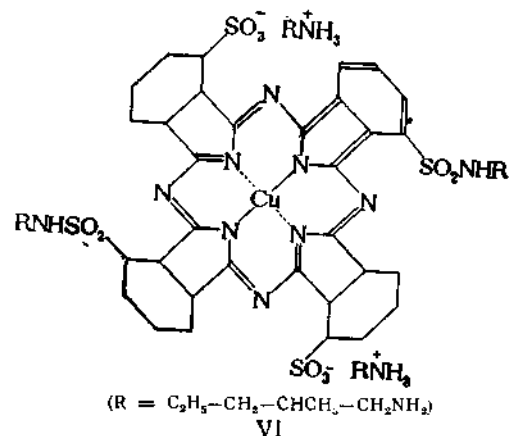
Динатриевая соль этой сульфокислоты выпускается фирмой IG под названием Сириус светло-голубой GL и Гелиогеновый голубой SBL.<sup>38</sup> Подобно иным представителям этого класса Сириус светло-бирюзовый GL является очень светопрочным субстантивным красителем для хлопка.

Дуразоловый прочно-синий 8GS, являющийся сульфированным фталоцианином меди, красит хлопчатобумажную ткань, вискозу и шелк в яркий зеленовато-голубой цвет с превосходной прочностью к свету;<sup>80</sup> будучи прямым красителем для хлопка, он не обладает, однако, хорошей прочностью к стирке; последняя все же может быть улучшена обработкой такими реагентами, как фиксанол. Другим фталоцианином меди, с сульфогруппой в молекуле, является Дуразол прочно-голубой 10GS (ICI) для бумаги, который успешно применяется для крашения бумажной массы и для окраски поверхности бумаги. При сплавлении 4-сульффталевой кислоты с медной солью и мочевиной получается яркий водорастворимый голубой фталоцианин, который при хлорировании превращается в зеленый краситель. Процесс не получил распространения из-за его высокой стоимости.<sup>38</sup> Тетра-4-сульффталоцианин меди, полученный из 4-сульффталевой кислоты, имеет более красный оттенок, чем продукт непосредственного сульфирования фталоцианина меди; зеленоватый оттенок последнего указывает на нахождение одной или большего числа сульфогрупп в положении 3.<sup>81</sup> Сульфирование фталоцианина,

полученного из 3,3',4,4'-тетрацианбензофенона дает продукт, который красит хлопчатобумажную ткань в светло-зеленые цвета.<sup>82</sup> При сульфировании продуктов конденсации галоидированных фталоцианинов с тиофенолами получают светопрочные яркие красители для целлюлозных волокон от голубовато- до желтовато-зеленого цвета.<sup>83</sup>

Монозоль прочно-голубой 2GS (ICI) является сульфированным фталоцианином меди, который употребляется в качестве растворимого красителя для лаков; наилучшие результаты дает бариевый лак. Употребляются также соли сульфированных фталоцианинов с органическими основаниями,<sup>84</sup> или с аммониевыми, сульфониевыми, фосфониевыми основаниями с высокомолекулярными алкильными группами в молекуле.<sup>85</sup> Соль трисульфокислоты фталоцианина меди с диметилпентадециламином выпускается под названием Цапоновый прочно-синий HL (IG).<sup>47</sup> Соли диарилгуанидина (особенно ди-*o*-толилгуанидина) и карбоновых кислот, а также сульфокислоты фталоцианинов, не содержащих металла в молекуле, растворимы в спирте и окрашивают нитролаки в прочные цвета.<sup>86</sup>

**Сульфонамиды.** Действуя хлорсульфоново́й кислотой (9 ч.) на фталоцианин меди, при 30° можно получить тетрасульфохлорид.<sup>87</sup> Частичный гидролиз водой превращает одну или две сульфохлоридные группы в сульфогруппы, а при обработке тетрасульфохлорида изогексиламином и едким натром получается смесь сульфонамида и сульфата аммония, например соединение VI.



<sup>82</sup> Ciba, ам. пат. 2492732.

<sup>83</sup> Gutzwiller and Sandoz, ам. пат. 2465089.

<sup>84</sup> IG, англ. пат. 460147.

<sup>85</sup> ICI, франц. пат. 807052.

<sup>86</sup> Carleton, Woodward and du Pont, ам. пат. 2153740.

<sup>87</sup> IG, англ. пат. 515637.

<sup>80</sup> IG, англ. пат. 457796. Сульфокислоты фталоцианина, полученные из дифенила, обладают улучшенной субстантивностью; IG, англ. пат. 470542, 491151.

<sup>81</sup> См. также Linstead, Weiss, JCS, 2975 (1950).

Он выпускается фирмой IG как цветной лак под названием Цапоновый прочно-синий HFL.<sup>88</sup> Аналогичным продуктом является Цапоновый прочно-синий FLT, получаемый из изоундециламина.<sup>47</sup>

По имеющимся данным тетрасульфонамид фталоцианина меди, полученный из 4-сульфоаминофталеовой кислоты, является ценным прямым красителем для хлопка.<sup>47</sup>

Гидразиды, образующиеся при нагревании фталоцианинсульфонилхлорида с гидразином или арилгидразином, растворимы в щелочах и являются прямыми красителями для хлопка, шерсти и шелка. Они могут также применяться в качестве чернил; им сообщают быструю выцветаемость добавлением необходимого количества едкой щелочи.<sup>89</sup> Подобные красители могут быть получены из полиоксиалкиламинов или аминопиридинов.<sup>89</sup> Хромирующийся краситель для печати получается конденсацией 5-аминосалициловой кислоты с фталоцианинсульфонилхлоридом меди;<sup>88</sup> в нормальное время этот краситель вероятно выпускался бы фирмой IG в промышленном масштабе.<sup>39</sup>

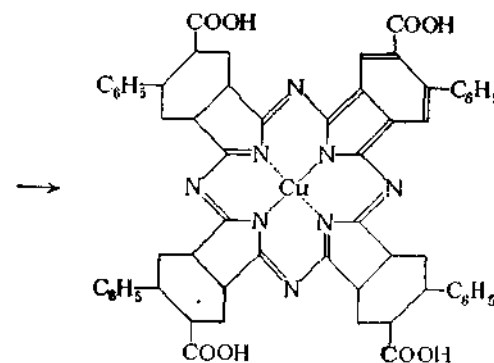
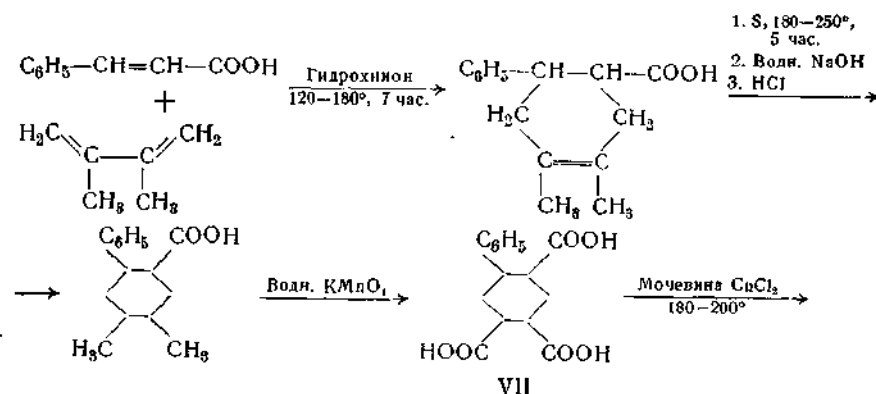
**Карбоновые кислоты.** Фталоцианины можно карбоксиллировать действием трихлоруксусной кислоты,<sup>90</sup> а также действием фосгена и хлористого алюминия;<sup>91</sup> во втором методе исходными продуктами являются хлорангидриды кислот.

Тетрафенилфталоцианинтетракарбоновая кислота — Сириус ярко (или супра)-зеленый FFGL является прямым красителем для хлопка; он был разработан фирмой IG незадолго до войны.<sup>38, 49</sup> Метод получения его (схема I) заключается в конденсации коричневой кислоты с диметилбутадиеном по Дильсу-Альдеру с последующим дегидрированием и окислением полученного продукта присоединением до соединения VII, которое подвергается затем фталоцианиновой реакции.

**Нитро- и аминопталоцианины.** При действии мочевины и меди на аминопталоимид или меди на аминопталоимид получают фталоцианины, в молекуле которых нет первичных аминогрупп. Как было установлено раньше, фталоцианины нельзя нитровать, и нитрофталоцианины приходится получать из нитрофталеовой кислоты и ее производных. Нитрофталоцианины могут быть восстановлены в амины сульфидом натрия;<sup>92</sup> амины могут быть получены также гидролизом ацетамидофталоцианинов серной кислотой.<sup>40, 93</sup> Аминогруппы диазотируются, и соли диазония красят хлопок непосредственно. После проявления красителей азосочетающимся компонентом или после обработки реагентами, которые разрушают диазо-

## СХЕМА I

## Получение Сириус ярко-зеленого FFGL



Сириус ярко-зеленый FFGL

ниевую группу, получают прочные фиолетовые, зеленые и серые цвета,<sup>94</sup> но диазотирование и сочетание связаны с практическими затруднениями. У получающихся красителей не особенно красивые цвета и поэтому эти патенты не были использованы в промышленности. Диазонные соли открывают, как обычно, удобный путь для синтеза других производных, например тиоциано- и меркапто-соединений.<sup>95</sup> Тетрапиридилфталоцианины могут быть получены взаимодействием тетрадиазотированных тетрааминофталоцианинов с пиридином.<sup>96</sup>

<sup>88</sup> IG, герм. пат. 696591; IG, англ. пат. 520199.

<sup>89</sup> General Aniline and Film, ам. пат. 2413224; см. также англ. пат. 613781—2; 614407.

<sup>90</sup> IG, англ. пат. 487261.

<sup>91</sup> IG, англ. пат. 510901.

<sup>92</sup> Haddock and ICI, англ. пат. 529847.

<sup>93</sup> IG, франц. пат. 809785.

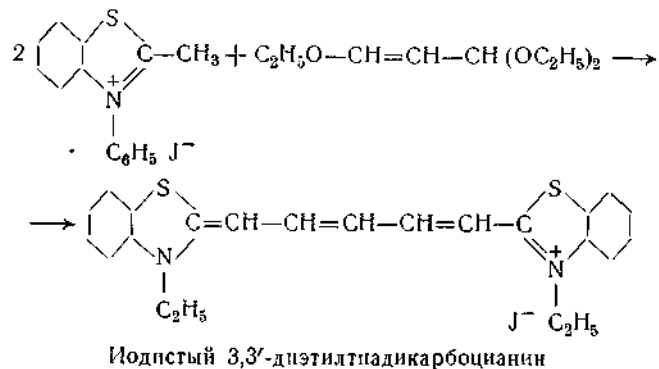
<sup>94</sup> Brackshaw, Haddock and ICI, англ. пат. 535935.

<sup>95</sup> Haddock and ICI, англ. пат. 541146.

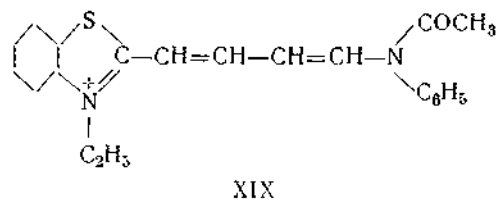
<sup>96</sup> Haddock and ICI, англ. пат. 530887.

применять диалкилмеркапталъ  $\beta$ -алкилмеркаптоакролеина общей формулы  $\text{RSC}=\text{CHCH}(\text{SR})_2$ ; реагенты кипятят с обратным холодильником в пиридиновом растворе в течение 15 минут.<sup>61</sup>

Примером получения симметричных дикарбоцианинов иным путем может служить получение триакарбоцианина из иодалкилата 2-алкилмеркаптобензтиазола и ангидрида сорбиновой кислоты.<sup>40</sup>



Конденсация соединения IX с цианоксусной кислотой дает дикарбоцианин с *мезо*-цианометиновой группой.<sup>62</sup> Несимметричные дикарбоцианины могут быть приготовлены конденсацией соединения I с  $\beta$ -анилиноакролеинанилом ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}=\text{CH} \text{---} \text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5$ ) в уксусном ангидриде; полученное соединение (XIX) в свою очередь конденсируют с четвертичной солью с активной метильной или метиленовой группой в положении 2.<sup>63</sup> Симметричные и несимметричные трикарбоцианины могут быть получены при применении солянокислого дианила глутаконowego альдегида<sup>32</sup>



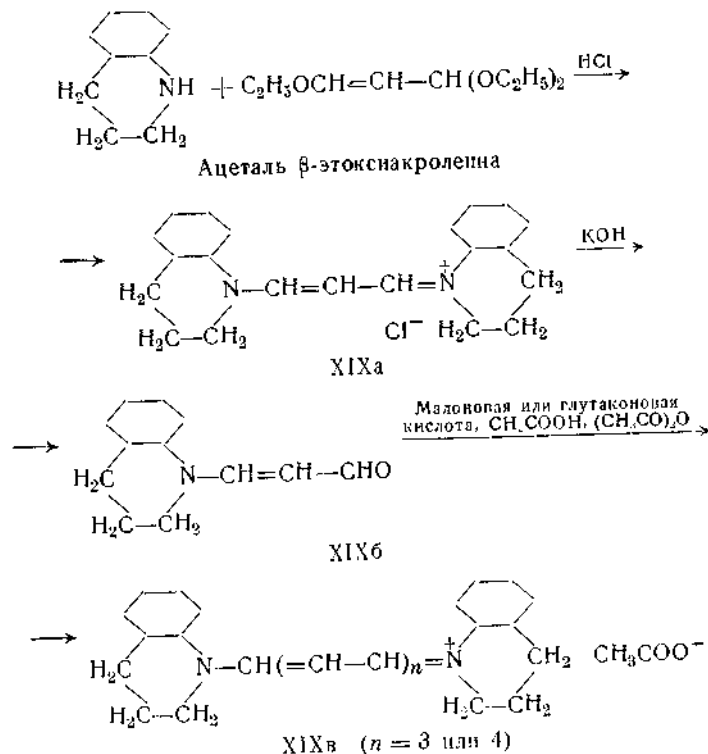
Красители с цепями из 9 и 11 атомов углерода получают с трудом и являются нестойкими соединениями,<sup>34, 35</sup> но их устойчивость можно повысить переводом в перхлораты. Установлено, что

<sup>61</sup> Kendall и согр., ам. пат. 2412814—6; англ. пат. 553143—4; см. также Eastman Kodak, англ. пат. 555266.

<sup>62</sup> Doyle, Kendall и Iford Ltd. англ. пат. 620801—2; ам. пат. 2471488.

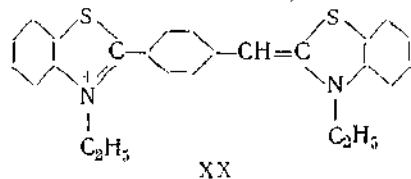
<sup>63</sup> Piggott, Rodd and ICI, англ. пат. 355693; IG, англ. пат. 434234—5; Zeh, ам. пат. 2131865. О других видоизменениях общих реакций приготовления несимметричных пентаметилцианинов см. Sprague and Eastman Kodak, ам. пат. 2269234; Kendall, Edwards, англ. пат. 562565—8; Hamer, JCS 32 (1949).

тетра- и пентакарбоцианины (XVII) без ацетокси-заместителя более устойчивы, чем соединение XVIII, и являются лучшими сенсibilizаторами. Метод их получения разработан Дитерле и Ристером.<sup>35</sup> Он состоит в конденсации тетрагидрохиолина с ацеталем  $\beta$ -этоксикаролеина, гидролизе продукта XIXa щелочью до тетрагидрохиолил-акролеина (XIXб), конденсации соединения XIXб с малоновой или глутаконовой кислотой и, наконец, конденсации бис-тетрагидрохиолида (XIXв) с иодалкилатом хинальдина. Распространив глутакон-альдегидный метод для получения триакарбоцианинов, Кениг приготовил красители XVIII; для этого бромистоводородную соль дианила, полученную действием анилина и бромистоводородной кислоты на фурфурол или соответствующий виниленовый гомолог, конденсируют с иодэтилатом 2-метилбензтиазола.<sup>34</sup> При наличии *О*-ацетильной группы в молекуле красителя XVIII он приобретает бoльшую устойчивость, чем оксисоединения.

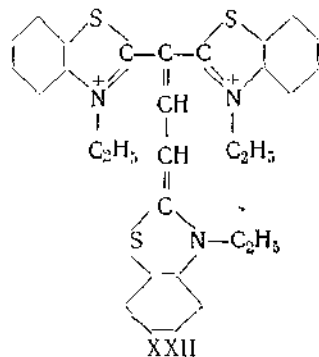
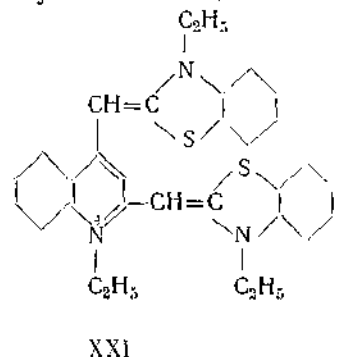


Многочисленные вариации, возможные в строении цианиновых красителей, могут быть иллюстрированы несколькими примерами производных тиазола. Краситель XX является представителем типа соединений, в которых четыре атома углерода бензольного кольца

образуют часть метиновой цепи, соединяющей атомы азота в молекуле триадикарбоцианина. Он получается действием аммиака на диодетиллат 2-(*n*-2'-бензтиазолилбензил)-бензтиазола.<sup>64</sup>



Неоцианин является примером трехядерного цианинового красителя. Другой тип трехядерных цианинов представлен соединением XXI, полученным конденсацией этил-*n*-толуолсульфоната 2-метилбензтиазола (2 моля) с иодэтилатом 2,4-диидохинолина.<sup>65</sup> Это хороший сенсibilизатор и при сенсibilизации им эмульсии хлористого серебра кривая сенсibilизации имеет два отчетливо выраженных пика около 4500 и около 5500 Å, которые тесно связаны с максимумами поглощения.<sup>1</sup>



Краситель XXII может служить примером нового класса трехядерных цианинов, в молекуле которых два атома азота четырехвалентны; краситель XXII получают нагреванием 2,2'-добензтиазолилметана с иодэтилатом 2-(β-метилмеркапто)-винилбензтиазола в пиридине, содержащем немного триэтиламина.<sup>66</sup> С-метильная группа в соединении XV может конденсироваться с альдегидами или четвертичными аммониевыми солями гетероциклических соединений, в молекуле которых имеется алкилтиольная группа в реакционном положении (например, с иодэтилатом ω-метилмеркаптохинолина) с образованием трехядерного цианинового красителя.<sup>67</sup>

<sup>64</sup> Brooker, Sprague and Eastman Kodak, ам. пат. 2356445; А. И. Кирьянов и др., ЖОХ 14, 865 (1944).

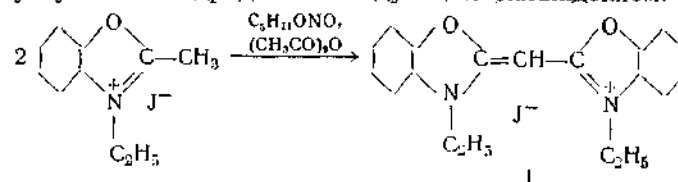
<sup>65</sup> Brooker, Smith, JACS 59, 67 (1937).

<sup>66</sup> Anish and General Aniline and Film, ам. пат. 2427177; 2432069.

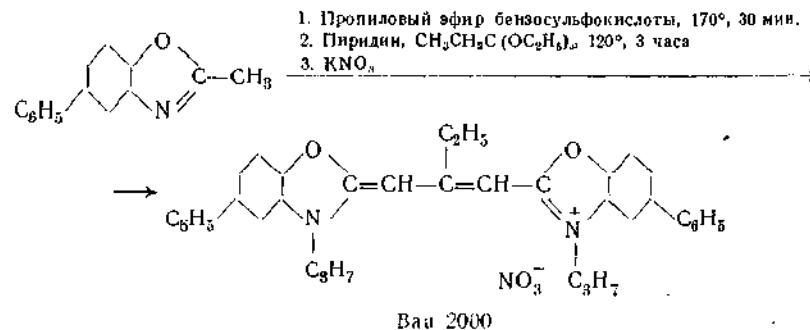
<sup>67</sup> Ogata, Bull. Chem. Soc. Japan 11, 262 (1936); Brooker, White and Eastman Kodak, ам. пат. 2282115.

### ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОКСАЗОЛА

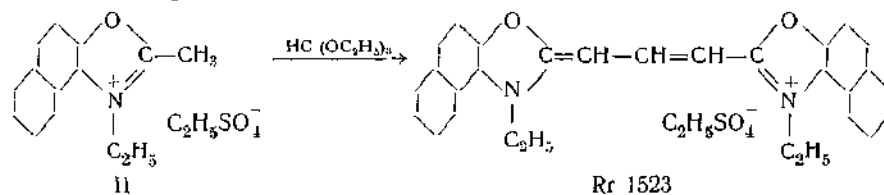
Оксацианин (I) представляет интерес как первый синтезированный бесцветный цианин. Доказано, что красители этого ряда, аналоги триазиана и индоцианина,<sup>68</sup> можно синтезировать<sup>69</sup> обработкой четвертичной соли с реакционной метильной группой в молекуле (например, иодэтилатом 2-метилбензоксазола) амилнитритом в кипящем уксусном ангидриде и последующим охлаждением.



Краситель Ваи 2000 (IG) получен при помощи указанной реакции. Его максимум сенсibilизации лежит при 5450—5500 Å.<sup>69</sup>



Краситель Rг 340 (IG) является аналогом Ваи 2000 с этильными радикалами при азоте вместо пропильных. Его максимум сенсibilизации находится в той же области.<sup>50</sup> Третьим примером оксакарбоцианина служит краситель Rг 1523 (IG), полученный обработкой этилсульфата 2-метилнафтоксазола (II) этилортоформиатом в кипящем пиридине в течение 8 часов.<sup>50</sup> Его максимум сенсibilизации находится при 5250 Å.



<sup>68</sup> Kuhn, Winterstein, Balsef, Ber. 63, 3176 (1930); Fisher, Hamer, JCS 2502 (1930); IG, англ. пат. 380702.

<sup>69</sup> Fisher, Hamer, JCS 962 (1934).

## ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗСЕЛЕНАЗОЛА

Получение красителя Kt 945 (IG) с максимумом сенсibilизации при 5550—5600 Å является хорошим примером синтеза смешанного карбоцианина, в котором одним компонентом служит бензселеназол, а другим — бензимидазол (схема 3).<sup>50, 70</sup> Имидазол (I) получается ацетилированием производного *o*-фенилендиамина (II) уксусным ангидридом, отгонкой избытка уксусного ангидрида и перегонкой оставшегося ацетильного производного (III) при 254°/4—5 мм. Дестиллат застывает при охлаждении. Селеназол (IV) получается из диазотированного *o*-нитроанилина, который нейтрализуется уксуснокислым натрием и обрабатывается раствором селеноцианата калия при 0°. При восстановлении *o*-нитрофенилселеноцианата спиртовым раствором едкого натра и гидросульфитом образуется 2,2'-диаминодифенилдиселенид, который при нагревании с цинковой пылью и уксусным ангидридом при 100° в течение 20 часов дает 2-метилбензселеназол. Иодэтилат соединения IV конденсируют с дифенилформамидином в уксусном ангидриде при 45—95° в течение 10 минут и полученный продукт V осаждают спирто-эфирной смесью. Основание VI выделяют кипячением с раствором едкого натра в метиловом спирте и перегонкой с паром; маслянистый дестиллат извлекают бензолом, обрабатывают древесным углем и раствор концентрируют до тех пор, пока при охлаждении не начнут выделяться желтые кристаллы. Для очистки этого продукта его растворяют в хлороформе (с древесным углем), добавляют толуол и встряхивают с водой до получения желтых кристаллов. Для конденсации соединений I и VI с образованием цианинового красителя соединение I сначала превращают в метосульфат имидазола (VII) нагреванием с диметилсульфатом при 130°. Затем продукт реакции нагревают с пиперидином, пиперидином и соединением VI при 135—140° в течение 45 минут. После охлаждения и добавления 20%-ного водного раствора тиоцианата аммония краситель медленно выкристалливается. Его перекристаллизовывают из смеси метанола с эфиром.

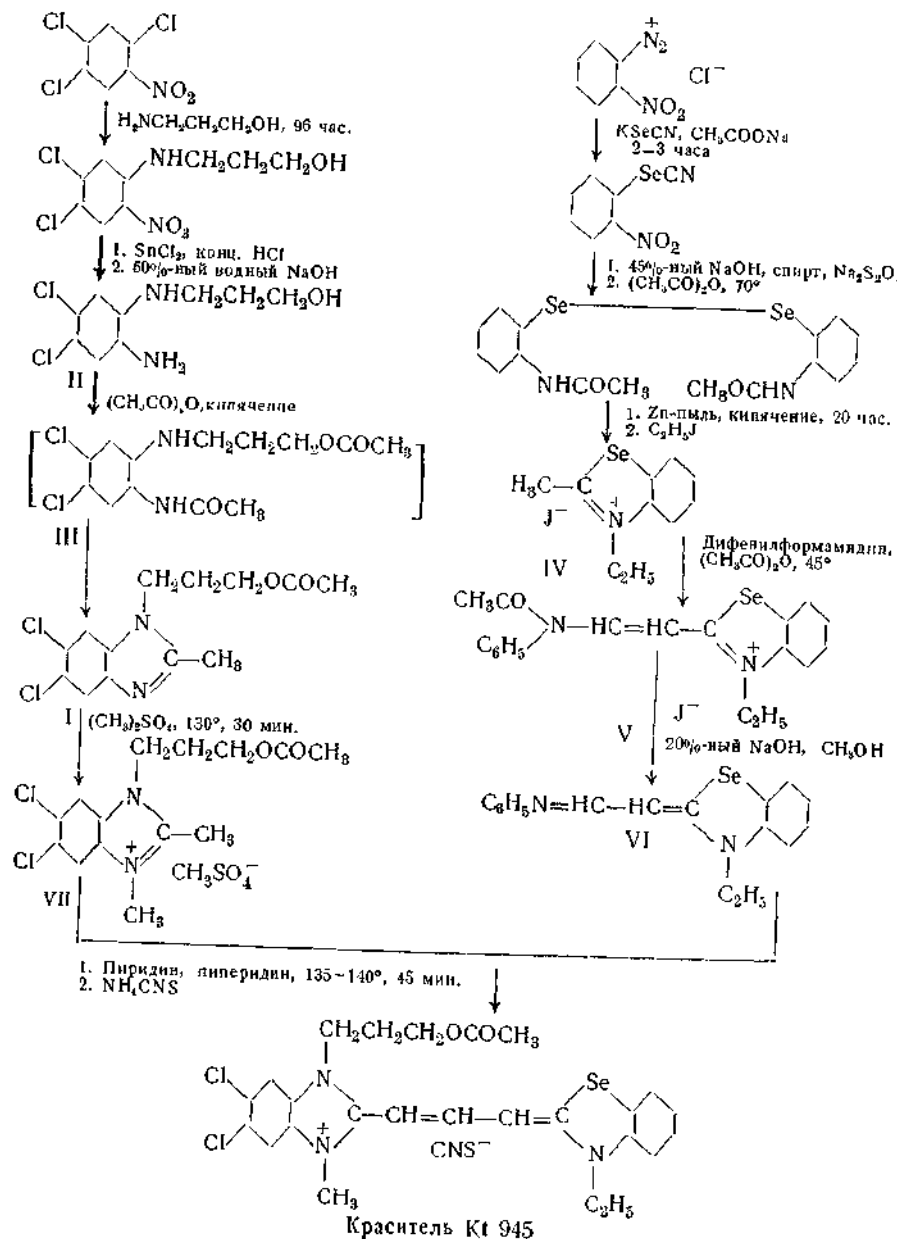
## ИНДОКАРБОЦИАНИНЫ

Применяя производные индоленина, получают цианиновые красители, имеющие ограниченное применение как красители для текстильных материалов, а не как фотографические сенсibilизаторы. Астрафлорсин FF (IG) (Кениг, 1922), приготовленный из метилсульфата 2,3,3-триметилиндоленина (I) по общему для карбоцианинов этилортоформатному методу, представляет собой красивый ярко-красный основной краситель, который ценится в ситцепечатании. Индолениновые полупродукты могут быть получены по методу

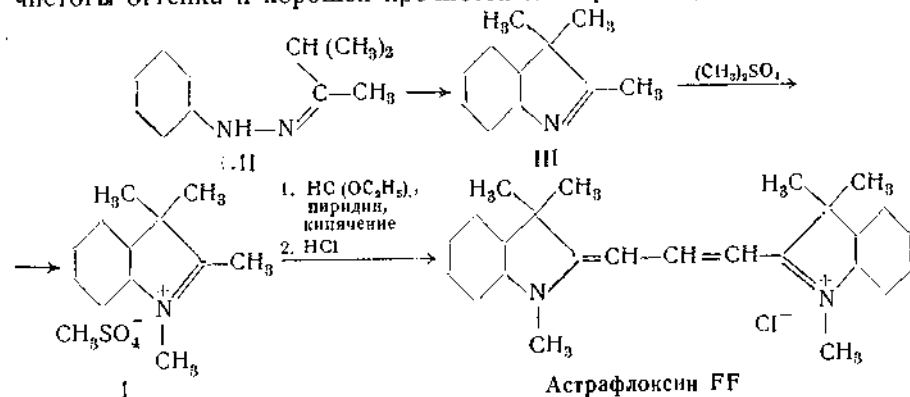
<sup>70</sup> О приготовлении цианиновых красителей с ядрами нафтол-1,2-селеназола в молекуле см. Cressman and Eastman Kodak, англ. пат. 610566.

## Схема 3

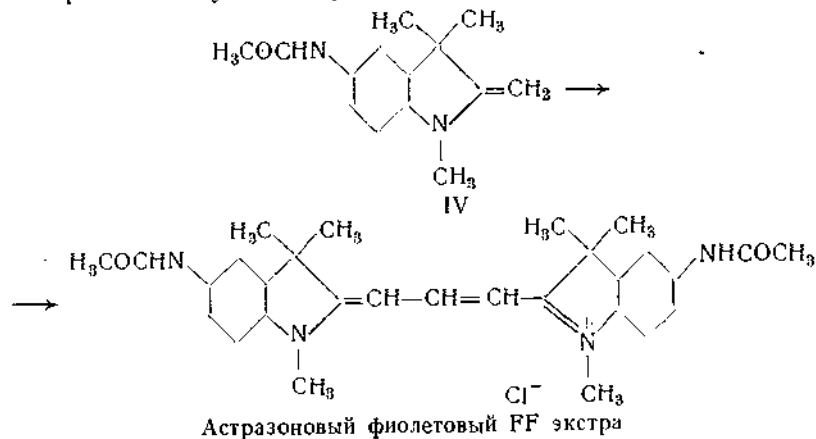
Получение красителя Kt 945



Фишера для синтеза индолов. Действие конденсирующих агентов (хлористый цинк, соляная или серная кислота) на фенилгидразон метилизопропилкетона (II) приводит к образованию индоленина (III), из которого обработкой диметилсульфатом получается соединение I. Второй путь заключается в осуществлении синтеза Фишера с фенилгидразоном метилэтилкетона и метилировании полученного 2,3-диметилиндола бромистым метилом в метиловом спирте. Подобно другим основным красителям, Астрафлорсин FF непрочен к свету, но красители этого ряда получили распространение из-за чистоты оттенка и хорошей прочности к стирке и щелочам.



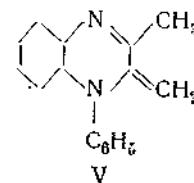
Другой пример: Астразоновый фиолетовый FF экстра (IG) получается обработкой 5-ацетиламинопроизводного соединения I или соответствующего основания IV формиатом натрия и уксусным ангидридом при 30° в течение нескольких часов с последующим выливанием в разбавленную соляную кислоту и высаливанием.<sup>71, 72</sup>



<sup>71</sup> BIOS 1433.

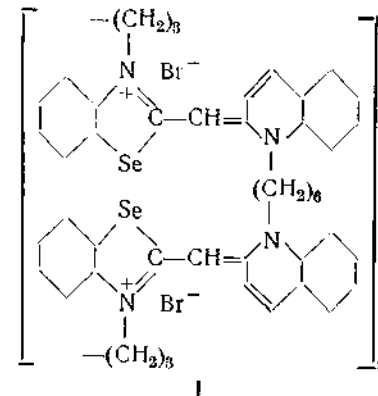
<sup>72</sup> IG, герм. пат. 744019.

Установлено, что симметричный триметиновый краситель из производного хиноксалина (V) красит хлопок по танинной протраве в зеленые тона, прочие к кислотам и щелочам.<sup>73</sup>



### ЦИАНИНЫ РАЗНЫХ ТИПОВ

Известно, что метилendioксигруппы в тиазольном или селенозольном ядре цианинового красителя сильнее абсорбируются зернами галоидного серебра и препятствуют переходу красителя в оседлые слои.<sup>74</sup>



Новостью является производство полимерных цианиновых красителей типа I, расширяющих область чувствительности фотографической эмульсии, приготовленной из галоидного серебра.<sup>75</sup> Цианиновые красители с периодически повторяющимися ядрами, не диффундирующие из одного эмульсионного слоя в другой, получены при помощи бромистого метилена, дибромгидрина глицерина и других продуктов, необходимых для связывания атомов азота обычных гетероциклических полупродуктов и обеспечивающих таким образом протекание цианиновой конденсации.<sup>75</sup> Описаны N-арилокси-, арилтио- и арилселеноалкилцианиновые красители.<sup>76</sup> Сенсibilизаторы

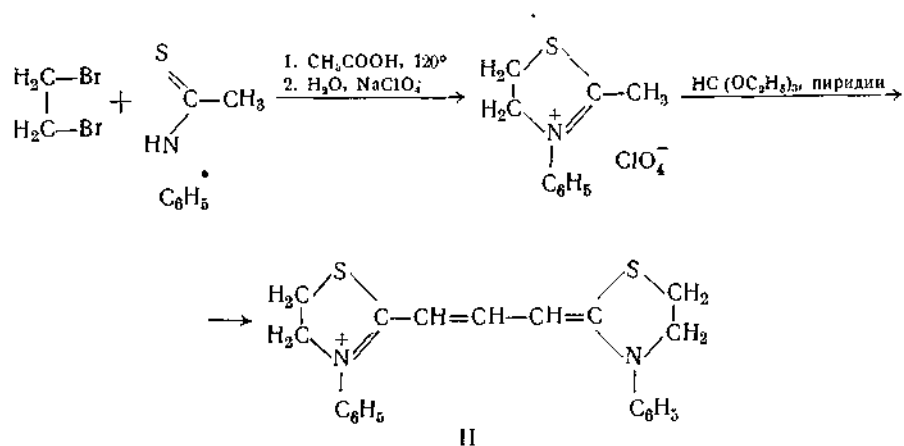
<sup>73</sup> IG, англ. пат. 506720.

<sup>74</sup> Anish, Hensley, канад. пат. 441072.

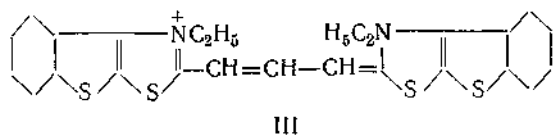
<sup>75</sup> Wilson and du Pont, ам. пат. 2393351; 2425772—4; 2465774; Brooker and Eastman Kodak, ам. пат. 2461137; англ. пат. 610064; Gevaert Photo-Producten, франц. пат. 930514.

<sup>76</sup> Anish and General Aniline and Film, ам. пат. 2504615—7; англ. пат. 631124.

получены из 4-фурил- и 4-бензофурил-2-метилтиазолов.<sup>77</sup> Производное тиазолина (II), сенсibiliзирующее до 5250 Å и максимумом при 4950 Å, получено конденсацией тиацетанилида с дибромэтиленом, последующим превращением в перхлорат и конденсацией с этилортоформиатом.<sup>78</sup>



Производное тиазолтиафта (III) с максимумом при 5400 и при 6000 Å расширяет область сенсibiliзации до 7000 Å.<sup>79</sup>



Хамер и ее сотрудники описали ряд тиазиноцианинов.<sup>80</sup> Некоторые несимметричные карбоцианины с фенилзамещенным ядром оксадиазола в молекуле являются зелеными сенсibiliзаторами.<sup>81</sup> Цианиновые красители с ядром 1,2,4-оксадиазола на концах метиновой цепи и электроотрицательной группой в молекуле могут применяться для крашения тканей.<sup>82</sup> Хеймбах и GAFС описали цианино-

<sup>77</sup> du Pont, англ. пат. 571077; см. также Knott, Hamer, Rathbone, ам. пат. 2481673.

<sup>78</sup> Brooker and Eastman Kodak, ам. пат. 2441558.

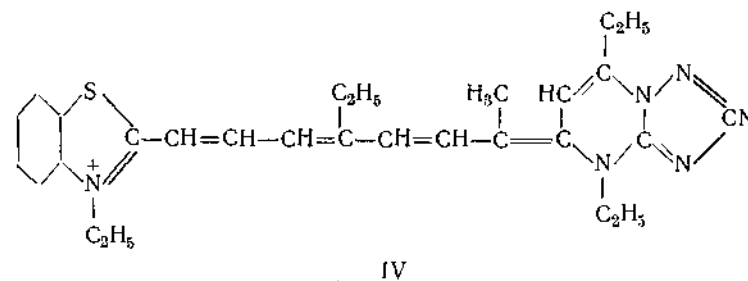
<sup>79</sup> Middleton, Dawson and du Pont, ам. пат. 2424483.

<sup>80</sup> JCS 222 (1945) и более ранние статьи.

<sup>81</sup> Brauer, Wilmanns and General Aniline and Film, ам. пат. 2312068.

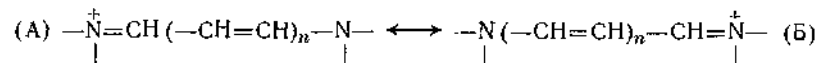
<sup>82</sup> Gevaert Photo-Producten, англ. пат. 626470.

вые красители (например, IV), полученные из 1,3,4-триазаиндолина.<sup>83</sup>

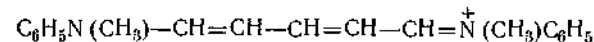


### ГЕМИЦИАНИНЫ

Цианиновые красители могут рассматриваться как часть более обширного класса полиметиновых красителей, определяемых как аммонийные соли, содержащие в молекуле полиметиновую цепь  $=\text{CH}(-\text{CH}=\text{CH})_n-$ , оканчивающуюся на обоих концах атомом азота, вследствие чего катион представляет собой резонансный гибрид предельных структур А и Б.



В молекуле цианинов оба атома азота входят в кольцевые системы, однако возможно существование полиметиновых красителей различных типов, в молекуле которых один или оба атома азота могут находиться вне ядра, а часть углеродной цепи может входить в кольцевую систему. Так, алкилирование дианилида глутаконового альдегида дает

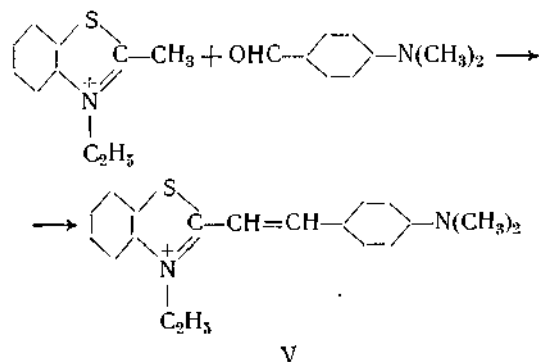


один из первых полиметиновых красителей. Несмотря на то, что многие представители класса полиметиновых красителей были получены еще Кенигом и другими исследователями, недавно было доказано, что некоторые из этих красителей, особенно производные 2-стирилиндола<sup>84</sup> представляют техническую ценность для крашения и печати ацетатного шелка. Показано также, что несколько красителей, производных *n*-диалкиламиностирила, типа соединения V, оказывают заметное сенсibiliзирующее действие; они легко получают конденсацией гетероциклического соединения

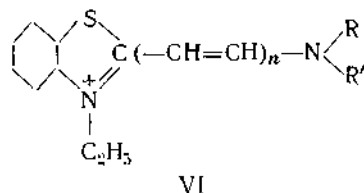
<sup>83</sup> Ам. пат. 2443136. Другие примеры различных цианиновых красителей см. англ. пат. 627521; 631848; ам. пат. 2495260; 2464785; 2466523; 2474426; 2481674.

<sup>84</sup> Ср. Eistert, Kochendoerfer, ам. пат. 2350393.

с реакционноспособной метильной группой в молекуле и *n*-диалкиламинобензальдегида в присутствии пиперидина.<sup>85</sup>



Простые гемицианиновые красители могут быть получены обработкой циклической аммонийной соли с винильной группой в  $\alpha$ - или  $\gamma$ -положении избытком первичного ароматического амина.<sup>86</sup> Красители для эфиров целлюлозы разных цветов, от зеленовато-желтых до оранжевых, с хорошей прочностью к свету, получены из оксиндола, например конденсацией с *n*-(бис-2-хлорэтил)-аминобензальдегидом.<sup>87</sup> Синтезированы также красители виниленового ряда типа VI, где R и R'—H, алкильная, арильная группа или где N входит в состав гетероциклического ядра (например, пиперидина).<sup>47,88</sup> Красители, производные стирила с двумя или более стирильными группами в молекуле, могут быть получены из таких полупродуктов, как 1,4-бис-(*n*-формилфенил)-пиперазин.<sup>89</sup>



Соли пирилия, как например хлористый 4-(*n*-диметиламиностирил)-7-оксифенилбензопирилий, полученный конденсацией *n*-диметиламинобензальдегида с хлористым 7-окси-4-метил-2-фенилбензо-

<sup>85</sup> König, J. prakt. Chem. (2) 86, 166 (1912); Mills, Pope, JCS 121, 946 (1922); Smith, ibid. 123, 2288 (1923); Brooker и сопр., JACS 67, 1875 (1945); Picus, Spöerri, ibid. 70, 3073 (1948); см. Katayanagi, J. Pharm. Soc. Japan 69, 137 (1949) и следующие статьи; Brooker, White, ам. пат. 2494032.

<sup>86</sup> Gevaert Photo-Producten, англ. пат. 640094.

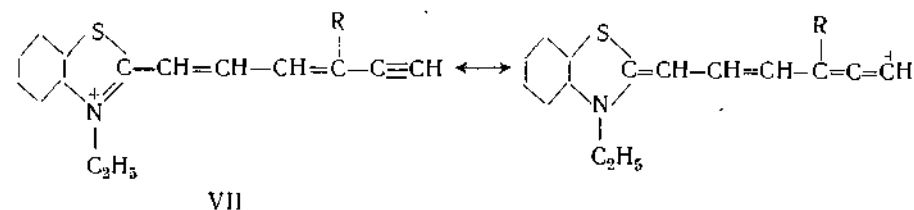
<sup>87</sup> Stammers and ICI, англ. пат. 595571.

<sup>88</sup> White, Keyes and Eastman Kodak, ам. пат. США 2166736; 2263749.

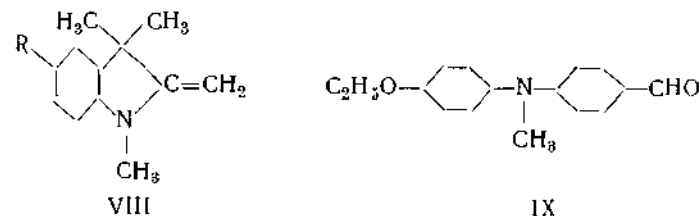
<sup>89</sup> du Pont, англ. пат. 622223; 622272—3.

пирилем, могут применяться в качестве фильтровых или противореальных красителей в фотографии.<sup>90</sup>

Сенсибилизирующие красители (например, VII) нового и очень интересного типа получены взаимодействием пента-2-ен-4-ин-1-аля ( $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CR}=\text{CH}-\text{CHO}$ ), например 3-метилсоединения или производного с функциями альдегида, с иодэтилатом 2-метилбензтиазола, иодэтилатом 2,3,3-триметилиндолина или аналогичным компонентом цианиновых красителей.<sup>91</sup>



Астразоны (IG) представляют собой ряд ярких водорастворимых красителей для ацетилцеллюлозы,<sup>92</sup> принадлежащих главным образом к классу полиметинов.<sup>93</sup> Несмотря на то, что это основные красители близки по строению к цианиновым сенсибилизаторам, они обладают хорошей прочностью к свету (4—6) и превосходной прочностью к стирке и морской воде. Их особенно рекомендуют для печати по ацетатному шелку и смешанным тканям из ацетатного шелка и вискозы. Для достижения максимальной прочности к стирке ткань с нанесенной на нее печатью после обычной запарки необходимо обработать Катанолом WL (трихлорбензилфенолсульфокислотой). Астразоны получают по одному из двух общих методов: 1) конденсацией индолининового основания VIII с соответствующим альдегидом (например, IX или X) или 2) конденсацией индолин- $\omega$ -альдегида (XI) с соответствующим амином или 2-метилиндолом.<sup>94</sup> Альдегид XI получают формилированием основания VIII при помощи N-метилформанилида в присутствии хлорокиси фосфора или фосгена.



<sup>90</sup> Thomson and General Aniline and Film, англ. пат. 615252.

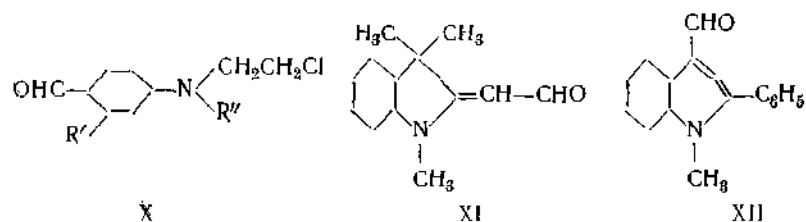
<sup>91</sup> Jones, Reed and ICI, англ. пат. 616223.

<sup>92</sup> BIOS Misc. Report 20; BIOS 1088.

<sup>93</sup> Трифенилметановые красители ряда астразонов упоминаются в гл. XXIII.

<sup>94</sup> IG, англ. пат. 462238.





1-Метил-2-фенилиндол-3-альдегид (XII) и N-метил-4-этоксидифениламин-4'-альдегид (IX) получают аналогично формилированием 1-метил-2-фенилиндола и N-метил-4-этоксидифениламина. Полиметиновый краситель легко получается нагреванием обоих компонент в ледяной уксусной кислоте при температуре около 100°, выливанием реакционной массы на воду и высаливанием. Ряд распространенных Астрazoнов, за исключением производных трифенилметана, перечислен в табл. I; в последней графе указаны компоненты, которые конденсируются с образованием красителя.

Лаки, образованные фосформолибденовольфрамовой кислотой и цианиновыми, карбоцианиновыми или стироловыми красителями, являются яркими пигментами, обладающими отличной прочностью к свету, превосходящей светопрочность аналогичных пигментов трифенилметанового ряда (см. гл. XXIII).<sup>95</sup> Это тем более удивительно, что цианиновые красители крайне непрочны к свету и за немногими исключениями совершенно непригодны к использованию в крашении или для других колористических целей.

ТАБЛИЦА I

## Строение Астрazoнов полиметинового ряда

Название Астразона	Строение	Компоненты
Желтый 3G		Альдегид XI и 2,4-диметоксианилин
Желтый 5G		Альдегид XI и 6-амино-2-метилбензотриазол

<sup>95</sup> IG, англ. пат. 448508.

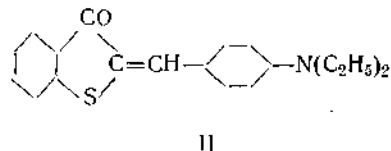
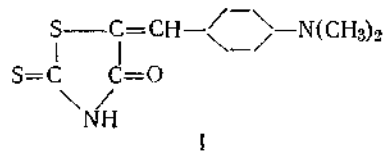
Продолжение

Название Астразона	Строение	Компоненты
--------------------	----------	------------

Оранжевый O		Альдегид XI и 2-метиллиндол
Оранжевый R		Основание VIII (R=H) и соединение XII
Красный 6B		Основание VIII (R=H) и соединение X (R'=CH3; R''=C2H5)
Розовый FG		Основание VIII (R=H) и альдегид X (R'=H; R''=CH3)
Фиолетовый R		Основание VIII (R=COOCH3) и альдегид XI

## МЕРОЦИАНИНЫ

Название мероцианины (по-гречески *μερος* — часть) было предложено Хамер для нового класса сенсibiliзирующих красителей, открытых независимо друг от друга Кендаллем<sup>96</sup> и Брукером,<sup>97</sup> на основании наблюдения, что такие производные *n*-диалкиламинобензилидена, как 5-*n*-диметиламинобензилиденроданин (I; реактив Фейгля для серебра) и 2-*n*-диэтиламинобензилидентииондоксил (II), являются хорошими сенсibiliзаторами.



Методы их синтеза аналогичны описанным для истинных цианиновых красителей с той только разницей, что вместо обоих находящихся по концам полиметиленовой цепи компонент — азотсодержащих гетероциклических соединений — здесь участвует одно соединение с  $-\text{COCH}_2-$  группой.<sup>98</sup> Можно получить и виниленовые гомологи, в которых  $n = 0, 1$  и т. д. Примером может служить краситель III, полученный конденсацией тииондоксила с указанным меркаптосоединением в присутствии пиридина или другого основного конденсирующего агента. Цвет этих красителей обусловлен резонансом между предельными структурами А и Б; следовательно, они принадлежат к классу красителей, которые, по определению Брукера, содержат амидную систему.<sup>3</sup>

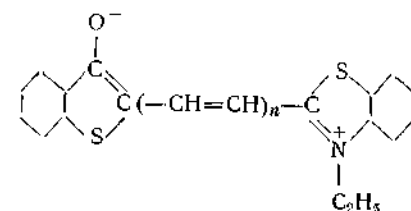
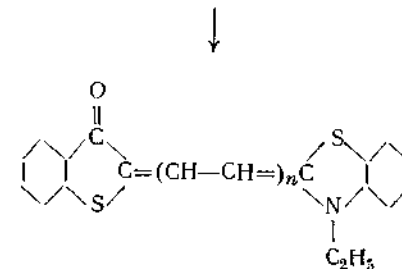
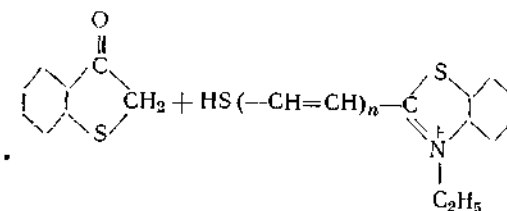
Многочисленные мероцианины получены из соединений различных типов, содержащих  $-\text{COCH}_2-$  группу в молекуле; для этой цели могут применяться как соединения с открытыми цепями, например ацетилацетон и этиловый эфир малоновой кислоты, так и циклические соединения, например 1-фенил-3-метил-5-пиразолон и барбитуровая кислота. Особый интерес представляют *N*-алкилроданины. В отличие от цианиновых красителей, которые представляют собой четвертичные аммонийные соли и растворимы, как правило, только в воде и других полярных растворителях, мероцианины являются амфотерными соединениями, которые растворяются как в полярных, так и в неполярных растворителях.<sup>99</sup>

<sup>96</sup> Kendall, англ. пат. 426718; 428222; 428359—60; 432628; 549201—4; 557549—50; 624027; 634951—2.

<sup>97</sup> Brooker и сопр., ам. пат. 2078233; 2089729; 2153169; 2161331; 2165219; 2165338; 2170803—7; 2177401—3; 2185182; 2185343; 2186624; 2211762; 2332433; англ. пат. 606141; см. также Rodd, Watts, ам. пат. 2032502; Ogata, Bull. Inst. Phys. Chem. Research, Tokyo, 13, 556 (1934).

<sup>98</sup> См. также van Dormael, Nys, Bull. soc. chim. belges 57, 355 (1948).

<sup>99</sup> Ван Дормель наблюдал, что при повторной кристаллизации мероцианиновых красителей из спирта роданиновое кольцо раскрывается; Bull. Soc. chim. belges 58, 403 (1949).

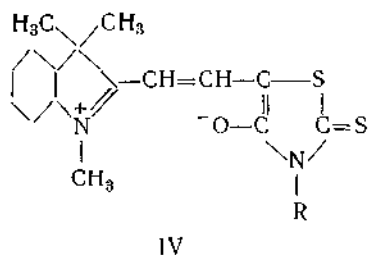


Кислотные мероцианиновые красители с сульфо- или карбоксильными группами в ядре, включающем  $\text{CO}$ -группу, сенсibiliзируют слабее, чем соответствующие нейтральные красители, и в процессе обработки меньше окрашивают сенсibiliзируемые материалы.<sup>100</sup> Комбинации некоторых кислотных мероцианиновых красителей с отдельными цианиновыми красителями вызывают более сильную сенсibiliлизацию в ряду областей спектра, чем кислотные и основные красители в отдельности.<sup>101</sup> Основные красители типа мероцианинов (например, IV) для использования в крашении были получены

<sup>100</sup> Brooker, White, ам. пат. 2493747.

<sup>101</sup> Carroll, Brooker, Spence, ам. пат. 2430558.

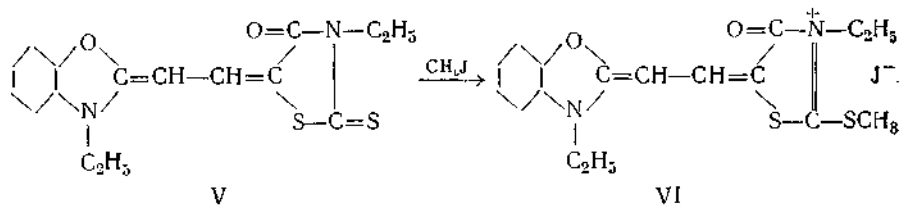
фирмой IG конденсацией соответствующего  $\omega$ -альдегида с роданином.<sup>102</sup> Эти красители обладают малой прочностью к свету.



IV

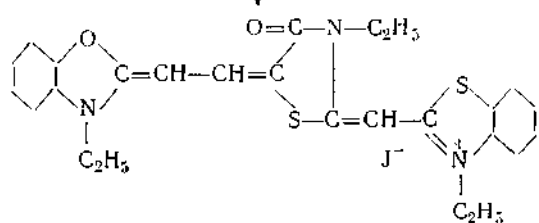
Трехядерные красители, производные мероцианинов, являются технически важными фотографическими сенсibilizаторами.

Кендалл<sup>103</sup> и Брукер<sup>1,97</sup> показали, независимо друг от друга, что, подобно другим соединениям с группой  $-\text{NR}-\text{CS}-$  в молекуле (V), мероцианины реагируют с галондными алкилами с образованием алкилмеркаптосоединений типа VI.

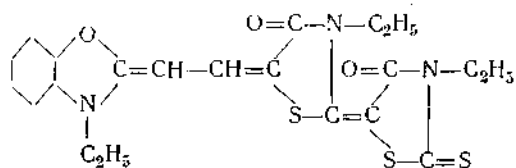


V

VI



VII



VIII

Подобно алкилмеркаптосоединениям, применяемым для приведенного выше синтеза цианина, соединение VI конденсируется с иодэтилатом 2-метилбензтиазола и подобными полупродуктами с образованием нового типа сложных цианиновых красителей (например, VII). Конденсацией соединения VI с N-алкилроданином можно получить красители типа VIII. У красителей VII и VIII более глубокий цвет, чем у исходного мероцианина V (см. рис. 3); но спектры красителей более сложного строения не являются более сложными, и поглощение света, по-видимому связано с движением заряда катиона вдоль всей длины молекулы. Сохранение конъюгации между атомами азота двух внешних ядер в молекуле красителя VII может быть объяснено наличием в среднем кольце резонанса амидного типа.

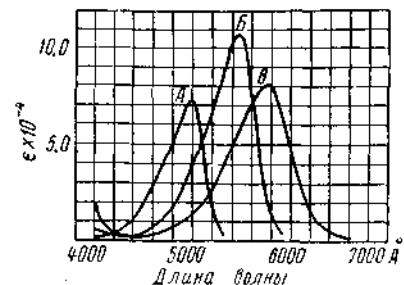
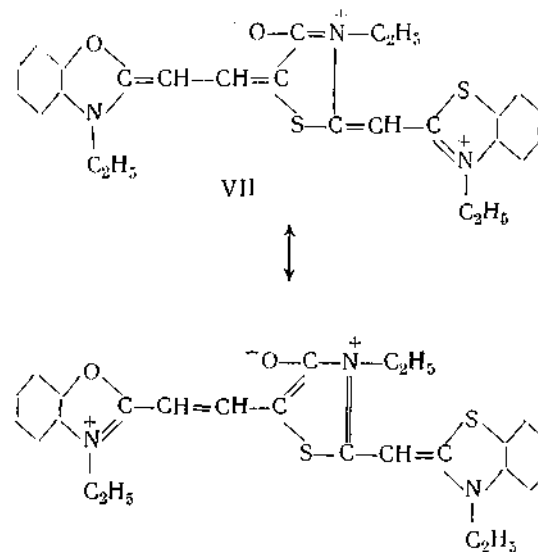


Рис. 3. Спектры поглощения в пиридине: А — краситель V; Б — краситель VIII; В — краситель VII (Брукер).

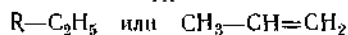
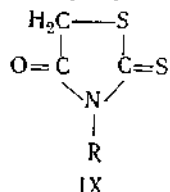


Среди сенсibilizующих красителей, применявшихся фирмой IG, имеются три цианиновых красителя этого типа, у которых метиновая цепь прервана кольцевой системой тиазолидона. Эти красители являются производными N-этил- или N-аллилроданина IX, в молекулах которых реакционная метиленовая группа сконденсирована с  $\omega$ -альдегидной группой, а тиокарбонильная группа —

<sup>102</sup> IG, англ. пат. 505839.

<sup>103</sup> Англ. пат. 487051; 489335; см. также англ. пат. 638021—4; 638047.

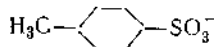
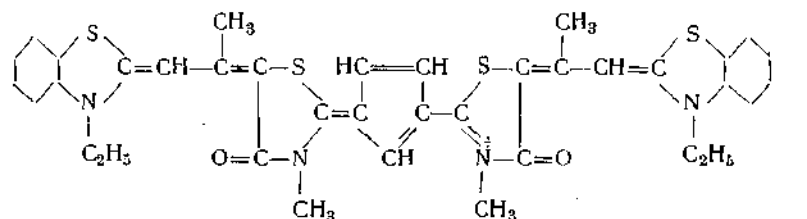
с метильной группой обычных для цианиновых красителей гетероциклических промежуточных продуктов.



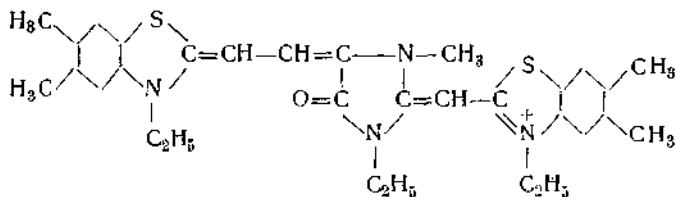
В молекуле сенсбилизатора Ма 1088 (максимум сенсбилизации 5450—5500 Å) тиазолиновое кольцо вступает в метиновую цепь тиазолтиакарбонина. Получение сенсбилизатора Ма 1088 (IG) приведено на схеме 4. Сенсбилизатор Rг 2632 (максимум сенсбилизации 6250—6300 Å) принадлежит к красителям того же типа, что и сенсбилизатор Ма 1088, но в его бензтиазоловой компоненте содержатся другие заместители. Получение сенсбилизатора Rг 2632 изображено на схеме 5.

В молекуле сенсбилизатора Rг 1953 (максимум сенсбилизации при 7000—7050 Å), синтез которого приведен на схеме 6, N-аллилтиазолидоновая группа вступает в триметиновую цепь между остатками хинолина и бензоксазола.

Кендалл приготовил большое число производных мероцианина, типа X, образующихся при соответствующих конденсациях N-алкилроданинов.<sup>104</sup>

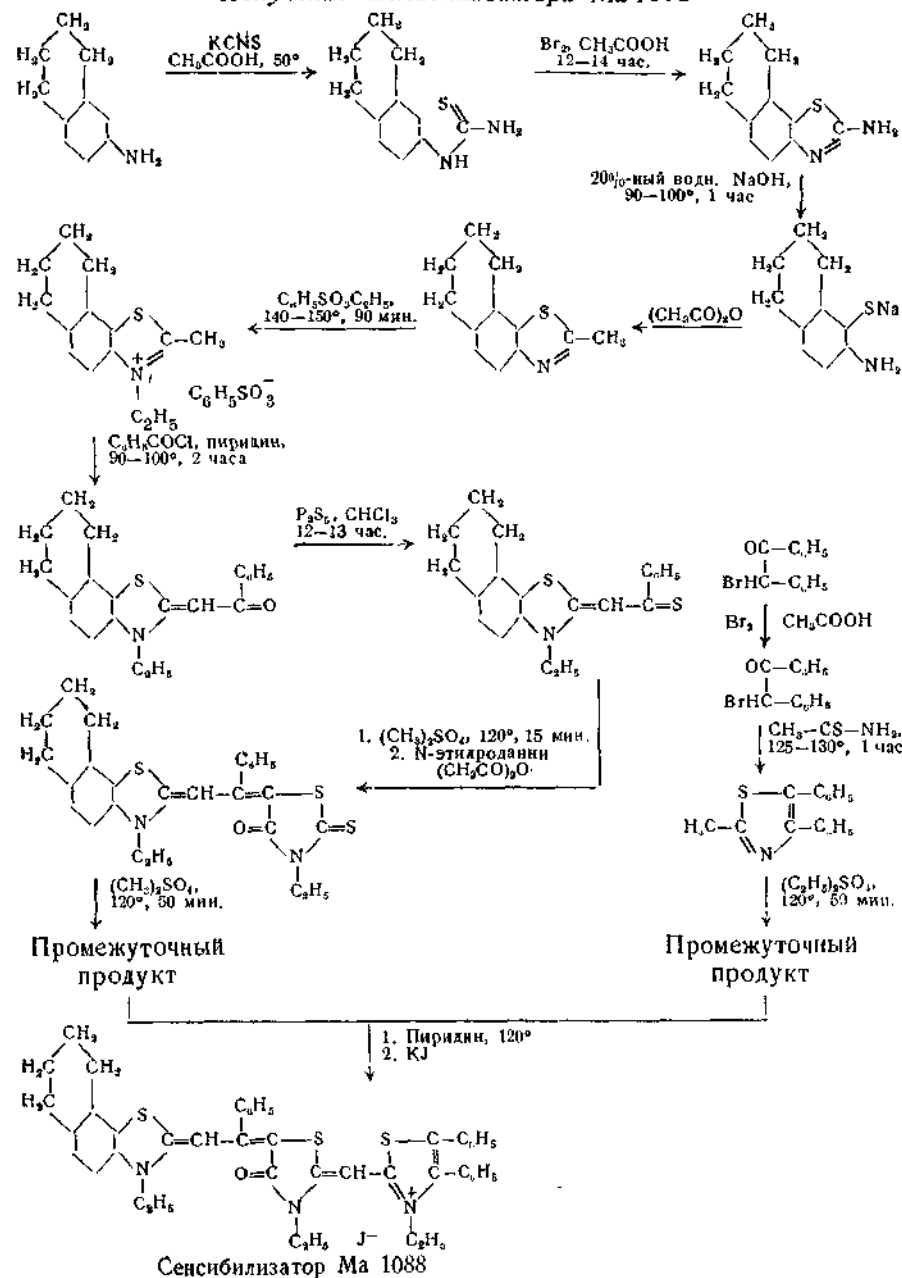


X



XI

СХЕМА 4  
Получение сенсбилизатора Ма 1088



Сенсбилизатор Ма 1088

<sup>104</sup> Ам. пат. 2430295; 2438782.

Схема 5

## Получение сенсбилизатора Rr 2632

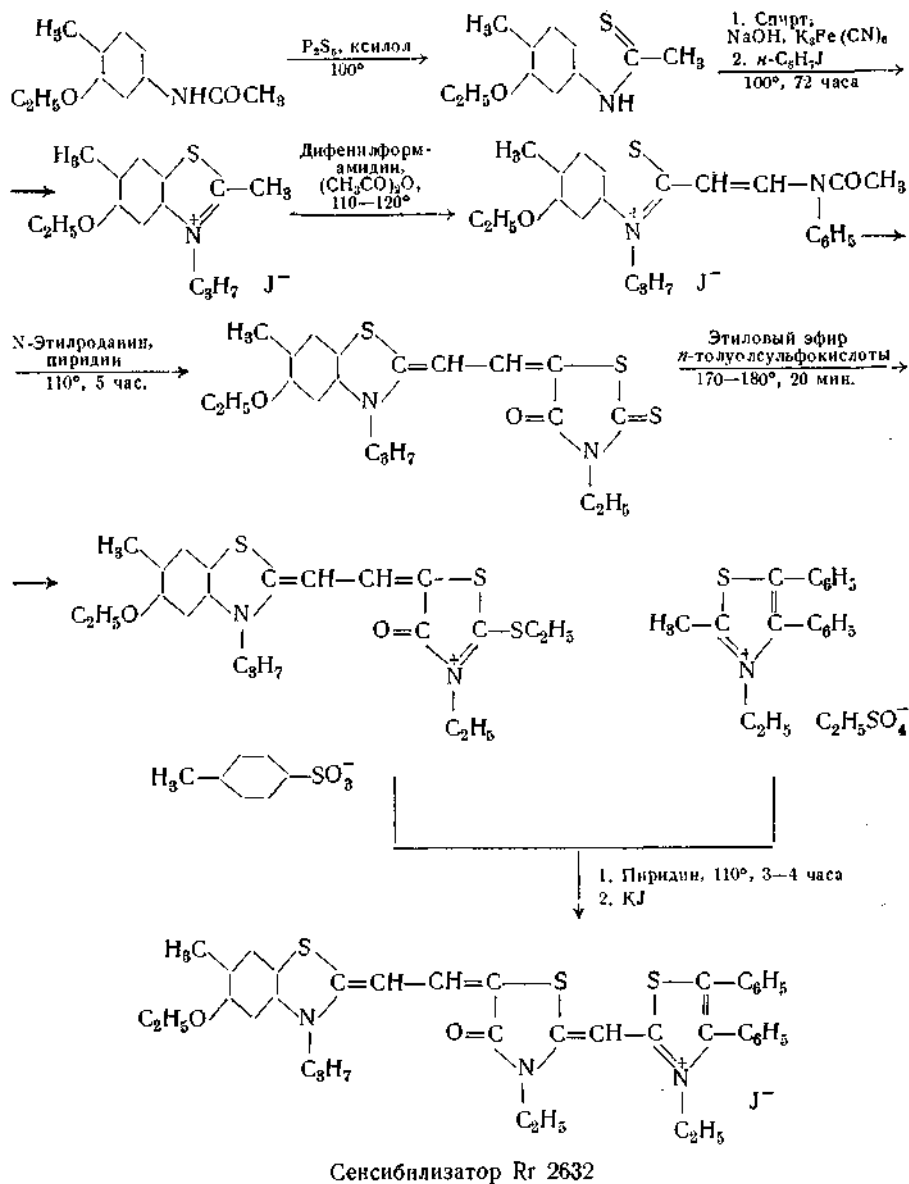
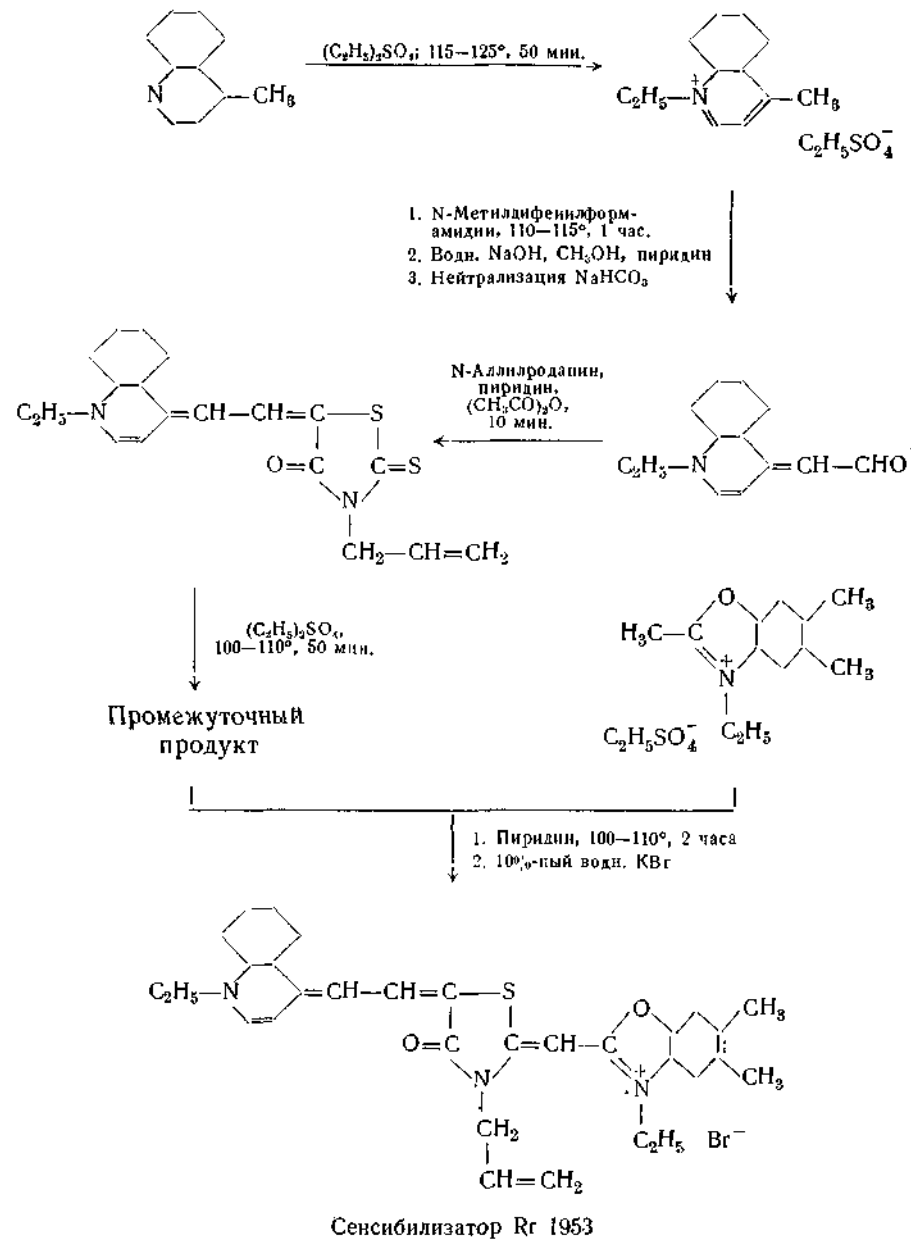


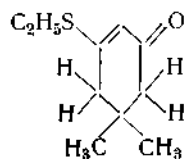
Схема 6

## Получение сенсбилизатора Rr 1953

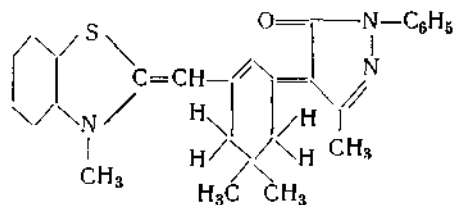


Цианиновые красители (например, XI, стр. 1348) очень интенсивные и прочные к диффузии, получены взаимодействием красителей с тиогидантоиновым ядром в молекуле с галоидоалкилами и конденсацией продуктов реакции с азотсодержащими гетероциклическими соединениями, в молекуле которых имеется реакционноспособная метильная или метиленовая группа.<sup>105</sup>

Цианиновые и мероцианиновые красители были приготовлены из 3-этилмеркапто-5,5-диметил-2-циклогексен-1-она (XII). Например, краситель XIII получен конденсацией соединения XII с 2-метилбензтиазолом и метил-*n*-толуолсульфонатом в присутствии уксусного ангидрида и последующей конденсацией продукта реакции с 1-фенил-3-метил-5-пиразолоном в пиридиновом растворе.<sup>106</sup>



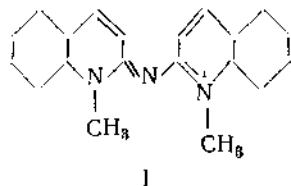
XII



XIII

### АЗАЦИАНИНЫ

Азацианины представляют собой полиметиновые красители, в молекуле которых одна или несколько метиновых групп замещены атомом азота. Примером может служить краситель I, приготовленный Хамером.<sup>107</sup>



I

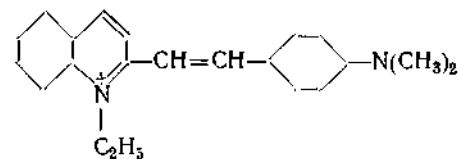
Влияние центрального азота в этом соединении сказывается в повышении цвета по сравнению с соответствующим цианином с метиновым мостиком. Метод получения этих красителей заключается

<sup>105</sup> Riester, Wilmanns, Bitterfeld and General Aniline and Film, ам. пат. 2440119.

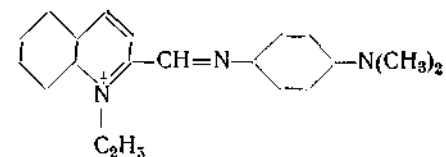
<sup>106</sup> Kendall, Doyle and Ilford Ltd., англ. пат. 595783—5; 604217.

<sup>107</sup> Hamer, JCS 125, 1348 (1924); Fisher, Hamer, ibid. 907 (1937).

в конденсации четвертичной соли азотсодержащего гетероциклического соединения, несущего алкилтиолгруппу, с аммиаком или подходящим амином.<sup>108</sup> Некоторые азацианины оказались эффективными десенсибилизаторами. Их назначение — уменьшать чувствительность фотографических пленок и пластинок с тем, чтобы при проявлении не нужно было работать в темной комнате. Интересная зависимость между сенсibiliзирующим и десенсибилизующим действием иллюстрируется красителями II и III. Стириловый краситель II является сенсibiliзатором, а краситель III — десенсибилизатором.

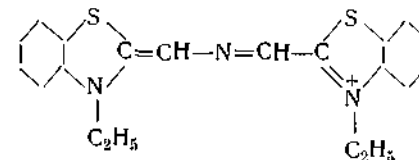


II

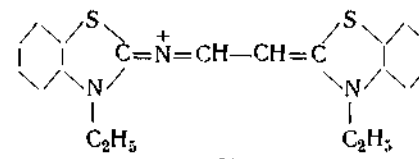


III

Кендалл<sup>108</sup> связывает десенсибилизующее действие красителя III с тем, что промежуточный атом азота отделен в его молекуле от конечного атома азота четным числом атомов углерода. Азацианины, в молекуле которых атомы азота разделены нечетным числом атомов углерода, обычно являются сенсibiliзаторами. Брукер объяснил это явление на примере азапроизводных тиакрбацианинов IV и V; соединение IV является сильным десенсибилизатором и



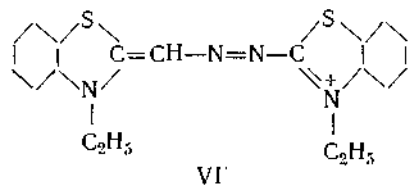
IV



V

<sup>108</sup> Kendall, англ. пат. 447038; 447109; 461668; 544646. О синтезе азадиметиновых цианинов с применением 3-нитроэтилолов или 3-аминоэтилолов, см. Мапп и сотр., JCS 670 (1944); 2903, 2911 (1949).

практически не имеет сенсibilизирующих свойств; в его молекуле центральный атом азота отделен от концевых атомов азота двумя атомами углерода с каждой стороны, и центральный атом азота не может разделить четвертичный заряд с концевыми атомами азота. Между тем в молекуле соединения V промежуточный атом азота отделен от концевых атомов азота одним и тремя атомами углерода и может разделить заряд катиона, как показано в приведенной формуле V; соответственно у соединения V менее глубокий цвет, но отрезки между промежуточным и каждым из концевых атомов азота имеют структуру цианинового красителя, и поэтому краситель V является сенсibilизатором. Брукер высказал предположение, что свойства Сафранина, <sup>109</sup> который, как показал Люппо-Кример, является десенсibilизатором, <sup>110</sup> связаны с тем, что в красителе заряд катиона может быть разделен только между тремя атомами азота из четырех, входящих в его молекулу. Это справедливо и для Пинакриптола зеленого, <sup>109</sup> широко применявшегося в качестве десенсibilизатора. В подтверждение этой гипотезы Брукер приводит и другие примеры. Диазакарбоцианин VI, полученный конденсацией перхлората *n*-диметиламиноанила 2-альдегидо-*N*-этилбензтиазолия с гидразоном *N*-этил-2-бензотиазола, <sup>111</sup> является сильным десенсibilизатором и одновременно слабым сенсibilизатором для зеленого света, <sup>111</sup> потому что один из атомов азота в цепи придает этому соединению аналогию с красителем IV, а другой — с красителем V.



В определенных условиях pH и pAg десенсibilизаторы образуют обратимые окислительно-восстановительные системы, тогда как сильно сенсibilизирующие красители ведут себя необратимо. <sup>112</sup> Недавно Спенс и Кэрролл <sup>113</sup> изучили десенсibilизацию сенсibilизирующими красителями. Эффективность каждого отдельного сенсibilизирующего красителя является результирующей его спектрального поглощения, эффективности переноса поглощенной энергии в галондное серебро и десенсibilизации эмульсии. Десенсibil-

<sup>109</sup> См. гл. XXV.<sup>110</sup> Z. angew. Chem. 40, 1225 (1927).<sup>111</sup> Fuchs, Grauing, Ber. 61, 57 (1928). О синтезе других диазакарбоцианинов см. Fischer, Hamer, JCS 907 (1937).<sup>112</sup> Shepard, Lambert, Walker, J. Phys. Chem. 50, 210 (1946). Примером простого замещения, превращающего сенсibilизатор в десенсibilизатор, служит 6,6'-динитротиакарбоцианин; Kendall, англ. пат. 543993.<sup>113</sup> J. Phys. and Colloid Chem. 52, 1090 (1948).

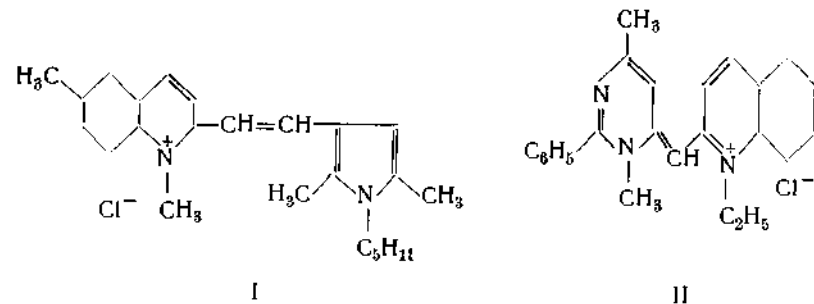
лизация, определенная по изменению сенсibilизации при 4000 Å, является важным фактором в сенсibilизации даже для лучших сенсibilизирующих красителей.

Описаны трехядерные азиацианиновые и азамероцианиновые красители. <sup>114</sup>

## БАКТЕРИОСТАТИЧЕСКОЕ И ХЕМОТЕРАПЕВТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Цианиновые, стироловые и подобные им красители, по-видимому, обладают интересными бактериостатическими и хемотерапевтическими свойствами. Исходя из этого, Брукер осуществил синтез целого ряда новых цианиновых красителей и нашел, что цианины многих типов обладают ярко выраженным антифиляриальным и противоглистным действием. <sup>115</sup> Некоторые оказывают антималярийное действие, но уступающее по силе известным антималярийным средствам.

Хлорид (1-амил-2,5-диметил-3-пиррол)-(1,6-диметил-2-хинолин) диметинцианина (I) задерживает окислительный метаболизм филяриального паразита в концентрациях  $6 \cdot 10^{-6}$  М и менее. <sup>116</sup> Этот цианин в концентрации  $2 \cdot 10^{-6}$  М полностью парализует также рост *Lactobacillus casei*. Чтобы определить природу бактериологического действия, было изучено влияние цианинов на различные системы клеток энзимов, но значительного действия обнаружено не было. Цианиновый краситель II обладает выдающейся активностью против микрофилярии хлопковой крысы, но оказывает незначи-

<sup>114</sup> Anish, Clark, ам. пат. 2476525; Thompson and General Aniline and Film, ам. пат. 2496899; англ. пат. 636403.<sup>115</sup> Browning, Edinburgh, Med. J. [N. S.] 44, 497 (1957); см. также McKinsty, J. Amer. Pharm. Assoc. 38, 146 (1949).<sup>116</sup> Brooker, Sweet, Science 105, 496 (1947).

тельное действие или совсем не влияет на главную форму человеческой филарии (*Filaria Bancrofti*).<sup>117</sup> Установлено, что цианиновые красители типа II пригодны в качестве средства против круглых глистов.<sup>118</sup> Как сообщают японцы, красители типа неоцианинов с успехом применяются для успешного лечения проказы.<sup>119</sup> Однако Брукер синтезировал два описанных японцами неоцианина и нашел, что они не действительны против проказы и туберкулеза.<sup>120</sup>

<sup>117</sup> Peters, Welch и сотр., Science 105, 486 (1947); J. Pharmacol. Exptl. Therap. 96, 460 (1949).

<sup>118</sup> Вгooker и сотр., ам. пат. 2472565.

<sup>119</sup> Hamer, Chemistry and Industry 660 (1947).

<sup>120</sup> Вгooker, частное сообщение.

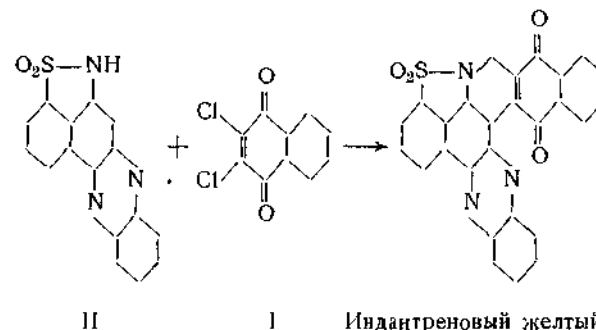
## Глава XXXIX

### РАЗНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Для рассмотрения разных красителей, не относящихся ни к одному из классов, описанных в предшествующих главах, целесообразно их объединить.

#### ПРОИЗВОДНЫЕ 1,4-НАФТОКИНОНА

Индантреновый желтый 6GD, кубовый краситель, являющийся производным 1,4-нафтохинона, получается конденсацией 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона (I) с азином (II) в нитробензольном растворе в присутствии ацетата натрия.



Азин II готовят нитрозированием нафтасультама и нагреванием нитрозосоединения с *o*-фенилендиамином в водном растворе карбоната натрия до прекращения выделения аммиака. Индантреновый желтый 6GD красит в зеленовато-желтые тона, обладающие превосходной прочностью к свету; этот краситель отличается тем, что не вызывает ослабления целлюлозного волокна под действием света, что свойственно многим желтым красителям антрахинонового ряда.<sup>1,2</sup>

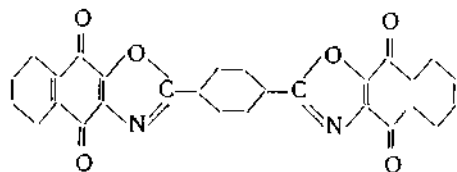
Другое производное нафтохинона, соединение III, получают конденсацией 3-галондо-2-амино-1,4-нафтохинона с ароматической

<sup>1</sup> BLOS 987.

<sup>2</sup> По данным Фокса, J. Soc. Dyers Colourists 65, 522 (1949), Индантреновый желтый 6GD, обладающий очень хорошей красящей способностью, широко применяется для печати тканей, но вызывает сильное ослабление прочности волокна при инсоляции (см. гл. XL).

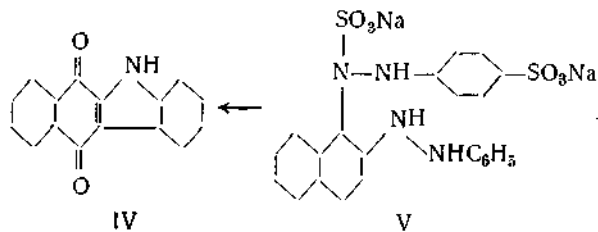


дикарбоновой кислотой и переводом в бис-оксазол (III) нагреванием или в имидазолы действием первичных аминов; получают яркочелтые кубовые красители с очень хорошими прочностями.<sup>3</sup>



III

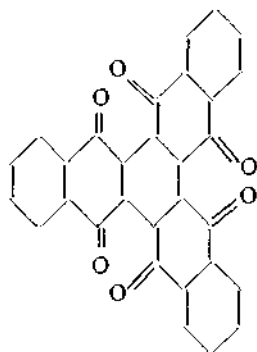
Интересным кубовым красителем, производным 1,4-нафтохинона, является соединение IV, получаемое действием кислоты на бисульфитное соединение 1-*n*-сульфобензолазо-2-фенилгидразиннафталина (V).<sup>4</sup>



IV

V

1,4-Нафтохинон самоконденсируется в пиридиновом растворе с образованием трифталонилбензола (VI) с 60%-ным выходом. При восстановлении трихлорпроизводного цинковой пылью в концентрированной серной кислоте получается желтовато-зеленый кубовый краситель.<sup>5</sup>



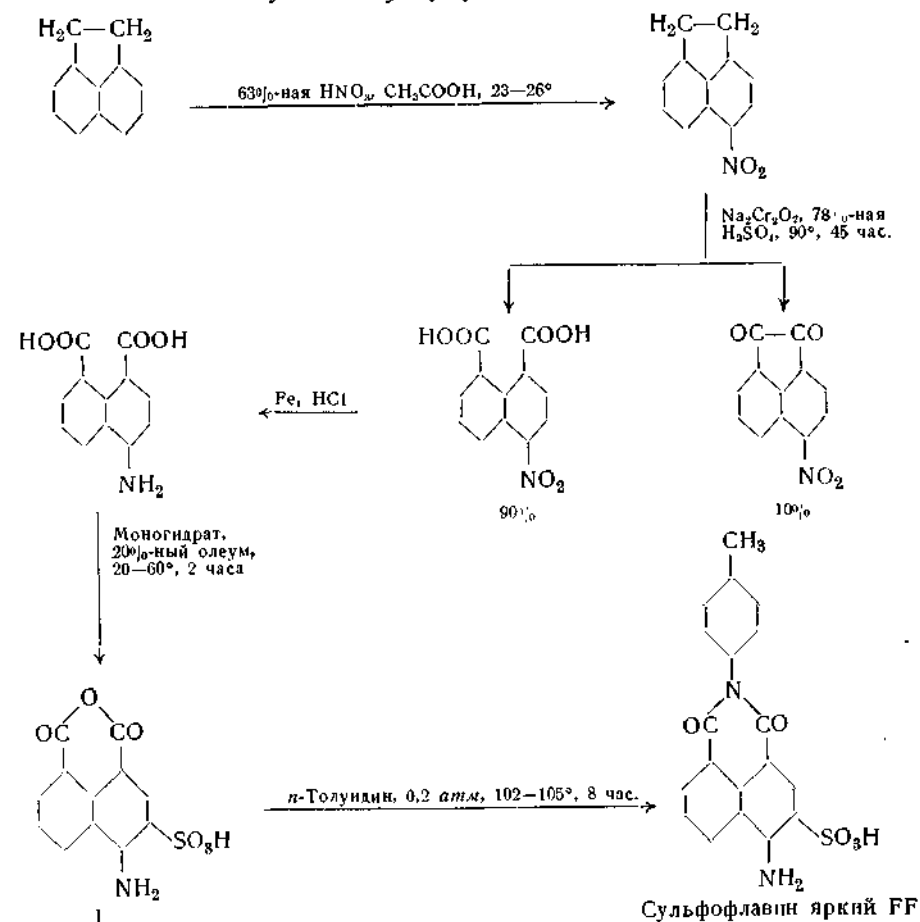
VI

## ПРОИЗВОДНЫЕ НАФТОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Сульфофлавин яркий FF (IG; St II, стр. 40) представляет собой кислотный краситель для шерсти. Он красит в желтые тона, очень непрочные к свету. Этот интересный краситель является имидом нафтойной кислоты, получаемым из аценафтаена по схеме I.<sup>6</sup>

### СХЕМА I

Получение Сульфофлавина яркого FF



У Фирц-Давида<sup>7</sup> упоминается Сульфофлавин яркий, краситель аналогичного строения, но с остатком циклогексиламина вместо

<sup>6</sup> BIOS 959.

<sup>7</sup> Fierz-David, Künstliche organische Farbstoffe, Ergänzungsband, стр. 10, Berlin, 1935; см. также IG, герм. пат. 531291.

<sup>3</sup> IG, герм. пат. Ann. J. 48578.

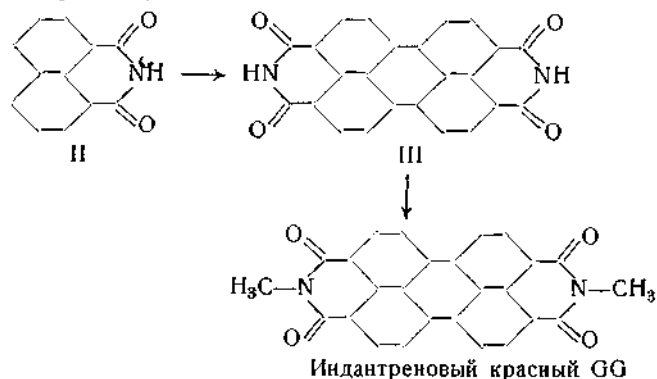
<sup>4</sup> Bucherer, Hanusch, J. prakt. Chem. (II), 132, 274 (1931).

<sup>5</sup> Fierz-David, Blangey, Krannichfeldt, Helv. Chim. Acta, 30, 816 (1947).

*n*-толуидина в молекуле. Применяя 5-аминосалициловую кислоту для конденсации с соединением I получают Хромовый прочно-желтый 8GL или 5GD (IG), хромирующийся краситель для шерсти.

При сульфировании соединения I и конденсации образовавшейся дисульфокислоты с аминами образуются ярко-желтые красители, сильно флуоресцирующие в ультрафиолетовом свете.<sup>8</sup> Соединения с соответствующими *o*- или *peri*-дикарбоксильными группами в молекуле способны красить животно-волоконные волокна и могут переводиться в окрашенные нерастворимые имиды на волокне обработкой аммиаком или аминами. Например, для получения красных окрасок может применяться перилен-3,4,9,10-тетракарбоновая кислота. Синтезом из производных фталевой и нафтойной кислоты были созданы красители и с другими структурами с гаммой цветов от красного до синего, очень прочные к трению, запарке и валке.<sup>9</sup> Желтые красители для ситцепечатания получают конденсацией 3- или 4-аминонафтойной кислоты или их ангидридов с аминосалициловой кислотой; красители дают красновато-желтую хромирующуюся печать, стойкую к гидросульфиту.<sup>10</sup>

Из нафталин-*peri*-ди- и тетракарбоновых кислот получены кубовые красители, близкие по красящей способности и прочности антрахиноновым кубовым красителям. При сплавлении нафталимиды II с едким кали получается димид перилен-3,4,10-тетракарбоновой кислоты III; *N,N*-диметильное производное, легко образующееся при метилировании соединения III, выпускается под названием Индантеновый красный GG (Каледоновый красный 2G) (Кардос и Люттрингхаус, 1914).



Этот краситель представляет интерес не только потому, что является периленовым производным, полученным из нафталинового полупродукта, но и потому, что отличается по строению от антрахиноновых кубовых красителей. Подлежат исследованию кубовые свойства

<sup>8</sup> Scaiera, Forster and American Cyanamid, ам. пат. 2455095.

<sup>9</sup> Haddock, Lodge, Lumsden and ICI, англ. пат. 429681.

<sup>10</sup> Durand, Huguenin, англ. пат. 384901.

этого циклического имида для сравнения их со свойствами других производных перилена, например дибензантронов. Он дает землянично-красные окраски (из фиолетового куба), очень прочные к свету (6—7), к хлору (4), но лишь умеренно прочные к кипячению со щелочью (2—3).

Ацеантеновый зеленый (Кардос, 1913; CI 1158), кубовый краситель, получаемый щелочным плавлением имида антрацен-1,9-дикарбоновой кислоты, вышел из употребления; его строение точно не установлено; он обладает интересным свойством красить хлопок в фиолетово-красный цвет, переходящий «при промывке на воздухе» в изумрудно-зеленый, по-видимому в результате более глубокого окисления, чем требуется для образования фиолетово-красного красителя.

При нагревании перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты с *n*-анизидином получается Индантеновый алый R,<sup>11</sup> более прочный, чем Индантеновый красный GG как к хлору (5), так и к кипячению со щелочью (3—4), но несколько уступающий ему по светопрочности (5—6).



Алголевый алый В является его *n*-хлоранилиновым аналогом. Новые желтые и красные кубовые красители получены конденсацией нафталин- и перилентетракарбоновых кислот с *m*-аминобензойной кислотой и использованием образующих имидов для ацилирования аминокантрахинонов.<sup>12</sup>

Индантеновый алый GG (Эккерт и Грейне, 1924) и ярко-оранжевый GR (1931) являются ценными красителями,<sup>13</sup> представляющими интерес также и потому, что они получаются из аценафта, имеющего очень ограниченное применение в качестве исходного сырья для красителей. Проводя конденсацию аценафта с нитрилом малоновой кислоты<sup>14</sup> в хлорбензольном растворе в присутствии хлористого алюминия, вводя реагирующие вещества при 20° и, по завершении бурной реакции, нагревая при 105—130°, получают дикетимид IV. При окислении дикетимида IV хлоратом натрия

<sup>11</sup> Microfilm FD 2537/46, Frame № 982.

<sup>12</sup> Haddock and ICI, англ. пат. 416425.

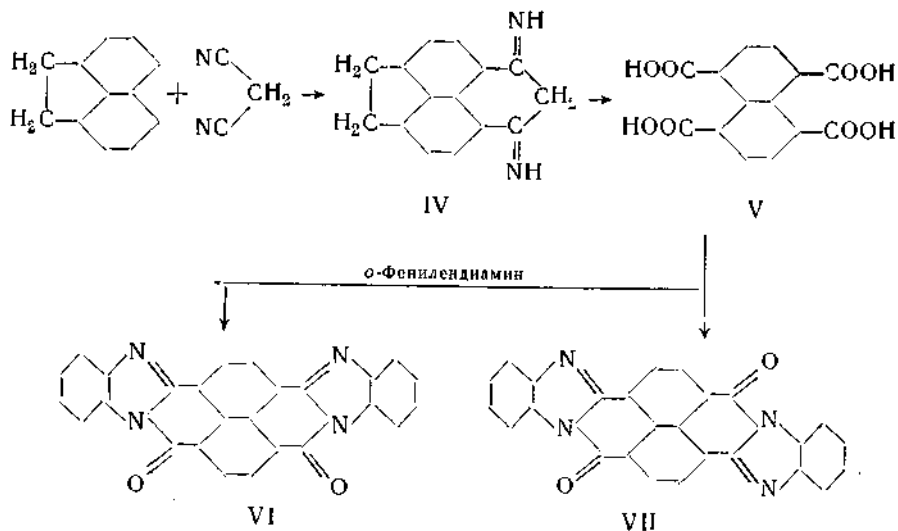
<sup>13</sup> В FIAT 1313 II подробно описан процесс, применяемый фирмой IG.

<sup>14</sup> Нитрил малоновой кислоты получают взаимодействием цианэтиламида с пятихлористым фосфором в хлорбензоле. Температуру постепенно повышают с 20 до 70° в течение нескольких часов, одновременно отгоняя хлорбензол при пониженном давлении. К оставшемуся нитрилу малоновой кислоты добавляют гидрохинон для того, чтобы предотвратить полимеризацию и нитрил очищают перегонкой под давлением около 4 мм.

и соляной кислоты при 40—60° получают нафталинтетракарбовую кислоту V.<sup>15,16</sup> Нафталин-1,4,5,8-тетракарбовую кислоту можно готовить также конденсацией аценафтена с хлористым карбамилем или алкилкарбмилом, в результате которой образуются диамиды аценафтен-5,8-дикарбовой кислоты. Эта реакция может быть применена также к флуорену, стильбену, пирену и аналогичным углеводородам.<sup>17</sup> Для получения Индантренового алого GG тетракарбовую кислоту V (200 кг) нагревают с *o*-фенилендиамином (179 кг) в ледяной уксусной кислоте (1350 кг) при 120° в автоклаве в течение 6—7 часов, охлаждают до 90° и отфильтровывают про-

## СХЕМА 2

Получение Индантренового алого GG и ярко-оранжевого GR



дукт реакции. Реакция может протекать двумя путями, с образованием *цис*- и *транс*-соединений (VI и VII),<sup>18</sup> и Индантреновый алый GG является смесью этих двух изомеров. Индантреновый ярко-оранжевый GR является *транс*-соединением, которое может быть выделено с 59%-ным выходом при обработке смеси двойным количеством по весу едкого кали в спиртовом растворе (10 ч.) при 75° в течение 1 часа; выделяется продукт присоединения едкого кали к *транс*-соединению; его отфильтровывают, повторно обрабатывают спиртовым раствором едкого кали, отфильтровывают, промывают спиртовым раствором едкого кали и разлагают водой. Оба краси-

<sup>15</sup> IG, англ. пат. 359201; 362906, 363044; 364116.

<sup>16</sup> Дальнейшие подробности см. FIAT 1298.

<sup>17</sup> IG, англ. пат. 456070.

<sup>18</sup> Их спектры поглощения изучены Граче, Пром. орг. хим. 6, 620 (1939).

теля очень прочны ко всем воздействиям (к свету 6—7; к хлору 5; к кипячению со щелочью 3—4). Индантреновый ярко-оранжевый GR является самым ярким оранжевым антрахиноновым кубовым красителем. Для выделения красителя VI, оставшегося в спиртовом фильтрате, растворитель отгоняют и остаток подкисляют. Этот краситель поступает в продажу под названием Индантреновый бордо RR. Этот краситель ярче и имеет более красный оттенок, чем Индантреновый бордо B, отличается хорошей прочностью к свету (6), к стирке (4) и превосходной прочностью к хлору (5). Разделение можно осуществить также с помощью серной кислоты.<sup>19</sup> Кубовые красители типа гетероциклических иминов или имидазолов могут быть получены в очень тонко раздробленном состоянии; их взмучивают в серной кислоте для образования нерастворимого сульфата и затем гидролизуют сульфат.<sup>20</sup>

Индантреновый коричневый B для печати является аналогом Индантренового алого GG, в молекуле которого остаток *o*-фенилендиамина заменен остатком его 4-этоксипроизводного; такое строение было приписано Роу<sup>21</sup> Индантреновому красно-коричневому 5RF; считают также, что он является производным карбазола.<sup>22</sup> Индантреновый коричневый 5R для печати близок по строению Индантреновому алому GG; он получается конденсацией 4-хлор-*o*-фенилендиамина с нафталинтетракарбовой кислотой.<sup>22</sup>

Описано два варианта *o*-фенилендиаминового метода получения этих имидазольных красителей. Нафталин-1,4,5,8-тетракарбовую кислоту конденсируют с *o*-аминоазосоединением; затем продукты реакции обрабатывают восстановителем; при этом одновременно происходят отщепление азогруппы и циклизация в имидазол.<sup>23</sup> Можно также конденсировать кислоту с *o*-диаминными заместителями в одной или обеих аминогруппах; при этом образуются обычные имидазольные красители, так как заместители (алкильная, ацильная группы или остаток мочевины) отщепляются в процессе реакции.<sup>24</sup>

Ряд имидазольных кубовых красителей, полученных из *перил*-тетракарбовых кислот, расширился с получением антрацен-1,4,9,10- или 1,5,9,10-тетракарбовых кислот. При конденсации с *o*-диаминными этими кислот, которые могут представлять собой смесь обоих изомеров, образуются темно-синие кубовые красители.<sup>25</sup> Имидазолы, полученные из диангида *перил*-3,4,9,10-тетракарбовой кислоты и *o*-фенилендиамина, красят в флотский синий

<sup>19</sup> См. также IG, англ. пат. 403862; 434815.

<sup>20</sup> Cullinan, Lytle and American Cyanamid, ам. пат. 2473015.

<sup>21</sup> The Development of the Chemistry of Commercial Synthetic Dyes, Institute of Chemistry, London, 1938.

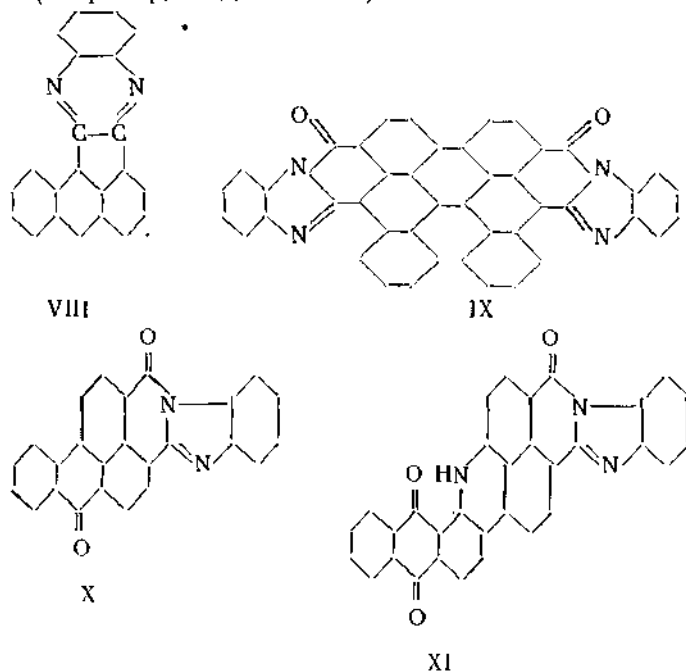
<sup>22</sup> BIOS 1493.

<sup>23</sup> IG, англ. пат. 447286.

<sup>24</sup> IG, англ. пат. Appl. 23231/36.

<sup>25</sup> IG, англ. пат. 416385.

цвет.<sup>26</sup> Зеленые кубовые красители готовят сплавлением хиноксалинов, образовавшихся при конденсации ацеантрахинона с *o*- и  $\alpha,\beta$ -diamинами в спиртовом растворе едкого кали.<sup>27</sup> В молекуле исходного вещества (VIII) не имеется кетогруппы, но возможно,<sup>28</sup> что эти красители являются имидазольными аналогами Ацеантренового зеленого (например, соединение IX).



Получены красители, являющиеся производными нафталин-дикарбоновой и иных дикарбоновых кислот. В молекуле этих красителей имеется только одно имидазольное ядро, и этим они отличаются от красителей типа Индантренового алого GG, включающих два таких ядра. Примерами таких красителей являются соединения X и XI. Соединение X — оранжевый кубовый краситель, в то время как соединение XI красит в зеленый цвет из красно-фиолетового куба.<sup>29</sup> Для Индантренового алого GG возможны две формы, *цис*- и *транс*-, но связь между стереохимией этих продуктов и их окраской, по-видимому, еще не изучена. Ацеанфтен-моно- и -дикарбоксиалкиланилиды могут быть окислены до нафталин-1,8-дикарбокси-4-моно- и -4,5-дикарбоксиалкиланилидов,<sup>30</sup> которые можно сконден-

<sup>26</sup> IG, франц. пат. 852254.

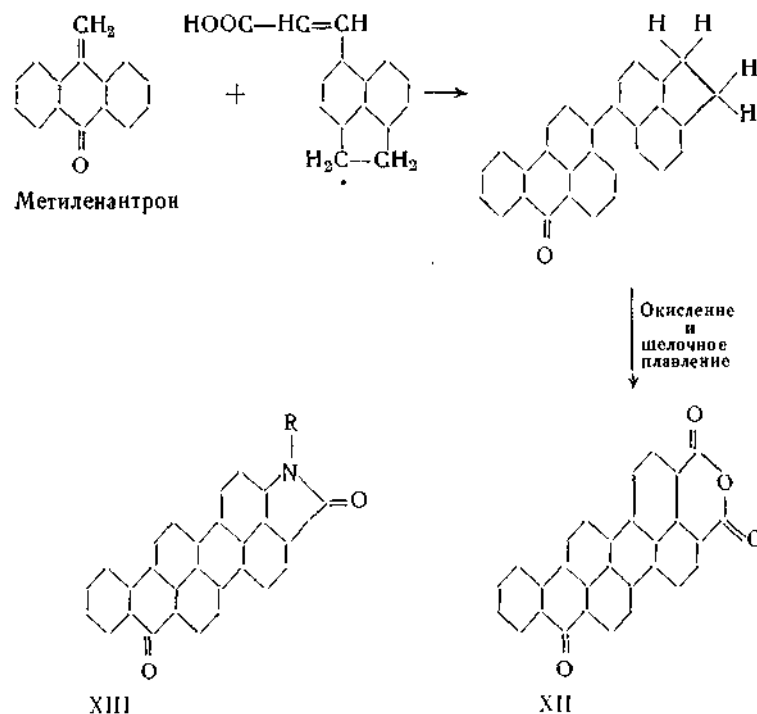
<sup>27</sup> IG, англ. пат. 404867.

<sup>28</sup> Rodd, Annual Repts. Soc. Chem. Ind. London, 20, 153 (1935).

<sup>29</sup> IG, англ. пат. 308651; 399724.

<sup>30</sup> Wyler, Kershaw and ICI, англ. пат. 440733.

сировать с *o*-diamинами.<sup>31</sup> Имиды и имидазолы ангидрида 9,10-бензоилперилена-3,4-дикарбоновой кислоты (XII) являются фиолетовыми красителями, обладающими превосходными прочностями,<sup>32</sup> а красители нафтостирилового типа (XIII) красят в серые цвета.<sup>33</sup>



При конденсации 2,6-дихлорнафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты с избытком анилина, сопровождающейся замещением атомов галоида анилиновыми группами, получается темно-синий краситель.<sup>34</sup>

### ОКИСЛЯЕМЫЕ КРАСИТЕЛИ

Анилиновый черный рассматривался в гл. XXV, так как он является феназиновым производным. Это единственный окисляемый

<sup>31</sup> Wyler, Kershaw and ICI, англ. пат. 442529.

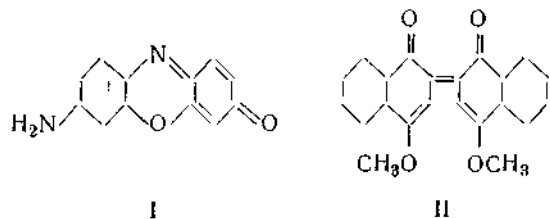
<sup>32</sup> IG, герм. пат. App. J. 51486.

<sup>33</sup> IG, герм. пат. App. J. 50613.

<sup>34</sup> Vollmann and General Aniline Works, ам. пат. 2087133.

краситель, представляющий ценность для крашения текстильных материалов и для печати. Но для крашения мехов широко применяется метод окисления аминов, фенолов и аминифенолов на волокне,<sup>35</sup> причем образуются красители неустановленного строения. Большой частью для этой цели применяются *n*-фенилендиамин, *o*-аминофенол и *n*-аминофенол; первый играет особенно большую роль при крашении в черный цвет. Эти полупродукты для крашения мехов поступают в продажу под различными наименованиями, например Урсолы и Парамины (IG), Дурафуры (ICI), Фурреины (Cb) и красители для меха (Calco). При работе с ними необходимо принимать меры предосторожности, так как они вызывают дерматит.

*n*-Фенилендиамин широко применяется для окраски волос, несмотря на то, что он вызывает иногда дерматит. При нанесении его в сочетании с перекисью водорода или перекисью мочевины на волосах протекает реакция, в результате которой образуются сложные азинозные соединения, красящие в тусклые коричневые, серые или черные тона.<sup>36</sup> Более яркие оттенки достигаются при использовании резорцина или пирокатехина в сочетании *n*-фенилендиаминном; по-видимому, реакция протекает при этом через промежуточное образование индофенола и приводит в конечном итоге к оксазону (I).<sup>37</sup>



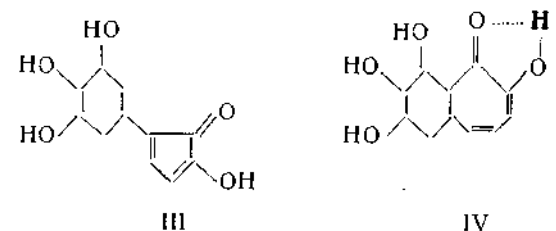
1,2-Диаминонафталин-5-сульфокислота, окисленная хлорным железом и хлором, дает железосодержащий пигмент, поступающий в продажу под названием Ганза зеленый GS (IG).<sup>38</sup>

Красновато-синие окраски, прочные к свету и утюжке, получаются плюсованием меха щелочным раствором 1-окси-4-метокси-нафталина и окислением на холоду в слабо щелочном растворе в течение нескольких часов. Для образующегося красителя пред-

<sup>35</sup> Parkin, J. Soc. Dyers Colourists Jubilee Vol., стр. 203, 1934; Beely J. Soc. Dyers Colourists 49, 218 (1933); Ginzel, Melland Textilber. 29, 384 (1948).  
<sup>36</sup> Cox, Analyst 59, 3 (1934).  
<sup>37</sup> Analyst 65, 393 (1940).  
<sup>38</sup> Bibliography of Scientific and Industrial Reports. U. S. Dept. of Commerce 7 (1947).

ложено строение II.<sup>39</sup> Бесцветный 2,4,5-триокситолуол красит шерсть в коричневый цвет; в присутствии закисного железа образуется почти черное комплексное соединение железа.<sup>40</sup>

Пурпурогаллин, образующийся при окислении пирогаллола, кристаллизуется в оранжево-красных иглах (т. пл. 272—273,5° при быстром нагревании); при встряхивании на воздухе в щелочном растворе цвет вещества переходит в интенсивный синий. Красящие вещества многих дубителей содержат глюкозиды пурпурогаллина.<sup>41</sup> Недавно Барлтроп и Никольсон<sup>42</sup> доказали неправильность формулы III, предложенной Вильштеттером для пурпурогаллина,<sup>43</sup> и привели доказательства в пользу структуры IV с семичленным трополоновым ядром. При окислении *O*-тетраметилпурпурогаллина получается ангидрид 3,4,5-триметоксифталевой кислоты. Строение IV подтверждено синтезом.<sup>44</sup>



Канарин представляет собой красящее вещество неизвестного строения, образующееся при нагревании тиоцианата калия, хлората калия и соляной кислоты; он может получаться непосредственно на волокне, например печатанием смеси тиоцианата аммония и хлората щелочного металла.<sup>45</sup>

## ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИДИНА И ХИНОЛИНА

*n*-Алкил и *n*-аралкиламинофенилпиридины<sup>46</sup> были предложены в качестве промежуточных продуктов для красителей. Так, при нагревании диметиланилина со смесью пиридина и хлористого бензоила в присутствии медной бронзы образуется диметиламино-

<sup>39</sup> IG, англ. пат. 407066.

<sup>40</sup> Burton, Stoves, J. Soc. Dyers Colourists 66, 474 (1950).

<sup>41</sup> Nierenstein, Swanton, Biochem. J. 38, 373 (1944).

<sup>42</sup> JCS 116 (1948); см. также Haworth, Moore, Pauson, ibid. 1045; Cook, Somerville, Nature 163, 410 (1949).

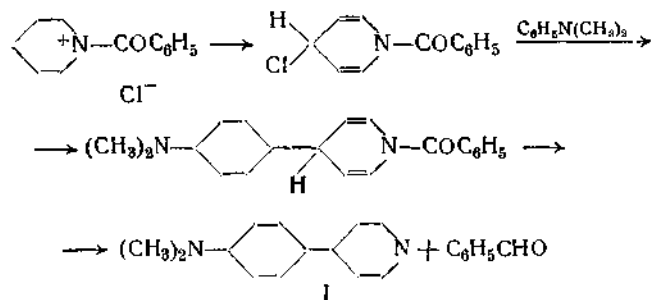
<sup>43</sup> Willstätter, Heiss, Ann. 433, 17 (1923).

<sup>44</sup> Caunt и сопр., JCS 1631 (1950).

<sup>45</sup> Torinus, Melland Textilber. 31, 847 (1950); Schmid, Bull. soc. ind. Mulhouse 87, 67 (1921).

<sup>46</sup> IG, англ. пат. 445781.

фенилпиридин (I); реакция вероятно протекает по приведенной схеме:<sup>47</sup>

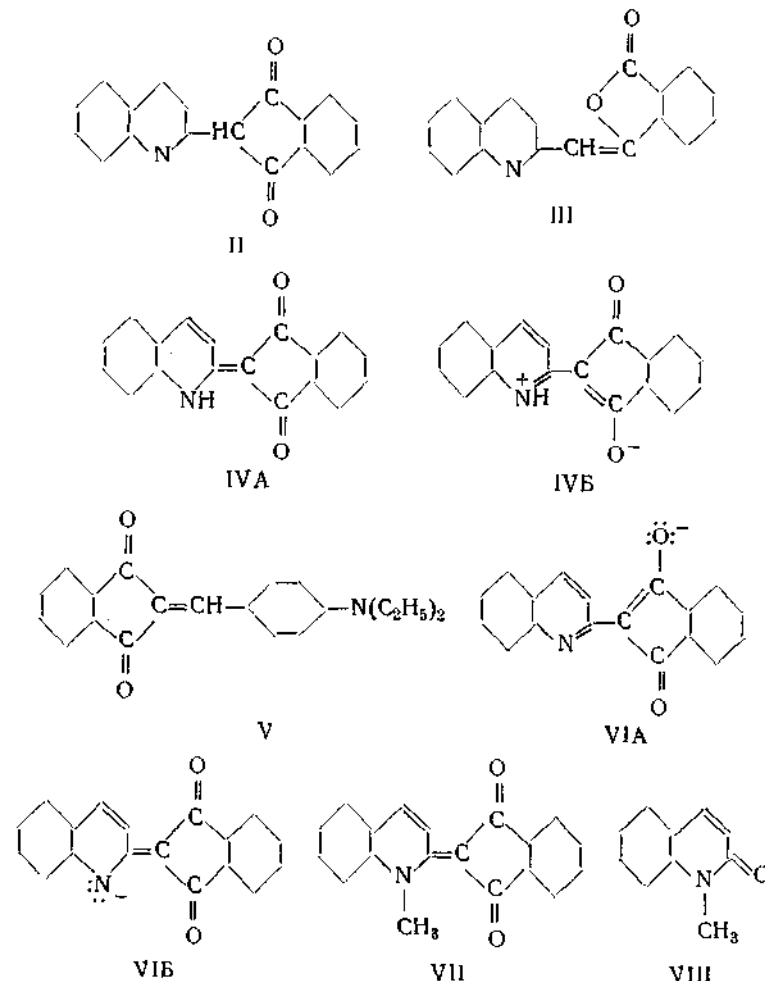


После сульфирования пиридиниевой соли, образующейся при действии хлористого бензила на соединение I, получается краситель, красящий шерсть и шелк в зеленовато-желтые тона.

Красители, являющиеся производными хинолина,<sup>48</sup> в основном представляют ценность как сенсibilизаторы в фотографии,<sup>49</sup> но некоторые из них применяются для крашения шерсти и шелка, а также для подцветки масел, лаков и олиф.<sup>50</sup> Для синтеза хинальдина (2-метилхинолина) и его производных, являющихся промежуточными продуктами для этой небольшой группы красителей, использована реакция Скраупа, заключающаяся в конденсации кротонового альдегида с анилином в присутствии нитробензола, концентрированной серной кислоты и катализатора окисления, например пятиоксида ванадия; применялась также реакция Дебнера-Миллера, по которой ацетальдегид конденсируется с анилином в присутствии соляной кислоты или хлористого цинка. Исходя из производного анилина (например *n*-толуидина), получают соответствующее производное хинальдина (например 6-метилхинальдин). В молекуле хинальдина имеется реакционноспособная метильная группа, и, нагревая хинальдин с фталевым ангидридом при температуре около 220° в течение нескольких часов в присутствии хлористого цинка, получают Хинолиновый желтый (AGFA; CI 800) (Якобсен, 1882) в виде золотисто-желтых игл, т. пл. 240°. Этот зеленовато-желтый спирторастворимый пигмент находит применение, несмотря на его низкую красящую способность и малую светопрочность.

Сначала считали, что Хинолиновый желтый (Хинофталон) является 2-хинолилиндандионом (II) или производным фталида (III).

Работа Эйбнера<sup>51</sup> показала, что в процессе реакции образуется соединение III, которое затем переходит в 2-хинолилиндандион (II).



Цвет и другие свойства Хинолинового желтого легко объяснить, если рассматривать его как резонансный гибрид структур IV A и IV B.<sup>52</sup> Интенсивно красный цвет *n*-диэтиламинобензилидениндандиона (V) подтверждает строение IV.<sup>53</sup> С этилатом натрия Хинолиновый желтый образует натриевое производное красного цвета; углубление цвета происходит в результате резонанса анионов струк-

<sup>47</sup> Koenigs, Ruppelt, Ann. 509, 142 (1934).

<sup>48</sup> Hewitt, Dyestuffs derived from Pyridine, Quinoline, Acridine and Xanthene. London, 1922.

<sup>49</sup> См. гл. XXXVIII.

<sup>50</sup> Примеры азокрасителей, являющихся производными хинолина, см. гл. XXI.

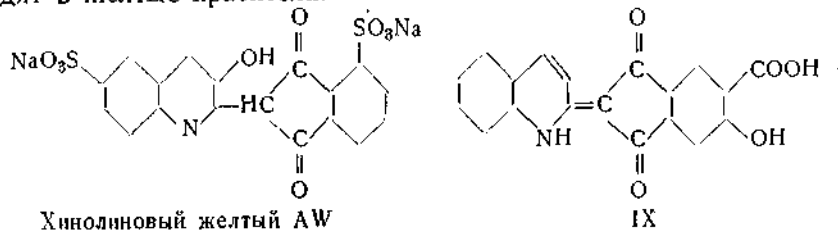
<sup>51</sup> Eibner, Hofmann, Ber. 37, 3011 (1904) и более ранние статьи.

<sup>52</sup> Ср. Mehta, Диссертация, Боннский университет, 1937.

<sup>53</sup> Böttke, Диссертация, Боннский университет, 1931.

тур VIA и VIБ. Натриевое производное легко гидролизуется водой. При действии на натриевое производное диметилсульфатом в кислой среде при 100° образуется метилпроизводное VII, обладающее свойствами N-метил-, а не C-метилпроизводного; в результате окисления получается N-метил-2-хинолон (VIII) и фталевая кислота.<sup>54</sup> Хинолиновый желтый образует с концентрированной серной кислотой или с бромистоводородной кислотой соль темно-красного цвета, и это углубление цвета связано с резонансом катионов оксониевой, карбониевой и аммониевой структур.

Моно-, ди- и трисульфокислоты, полученные сульфированием Хинолинового желтого или его гомолога, образующегося при действии олеума на 6-метилхинолидин при 65—115°, являются кислотными красителями (Хинолиновый желтый экстра и Хинолиновый желтый S экстра)<sup>55</sup> (CI 801), которые красят шерсть и шелк в приятные чисто-желтые тона, обладающие малой прочностью к свету. Сульфированные Хинолиновые желтые применяются также для получения лаков. Хинолиновый желтый КТ (Bu) (Мейер, 1907; CI 802), приготовленный аналогичным способом из 6-хлорхинолидина, обладает лучшей прочностью к свету. Хинолиновый желтый AW (Супра светло-желтый GGL) (IG) (ST Erg. II, стр. 262) получают<sup>56</sup> конденсацией 3-оксихинальдин-4-карбоновой кислоты с фталевым ангидридом и последующим сульфированием продукта конденсации; в течение первой реакции происходит декарбоксилирование. Такие производные 3-оксихинальдина обладают большей прочностью к свету, чем соответствующие хинальдиновые красители.<sup>56</sup> Нафталиновый аналог Хинолинового желтого, полученный из β-нафтохинолидина, дает при сульфировании 65%-ным олеумом при 35° Хинолиновый желтый КТ экстра конц. (IG).<sup>55</sup> 6- и 8-Фенилхинолидина можно приготовить конденсацией кротонового альдегида с 4- и 2-аминодифенилами; при конденсации с фталевым ангидридом получают хинофталоны, которые после сульфирования переходят в желтые красители.<sup>57</sup>



При нагревании продуктов присоединения серного ангидрида к хинофталонам при пониженном давлении и 170—190° получаются

<sup>54</sup> Kuhn, Ber. Ann. 516, 143 (1935).

<sup>55</sup> BIOS 961.

<sup>56</sup> IG, англ. пат. 429176.

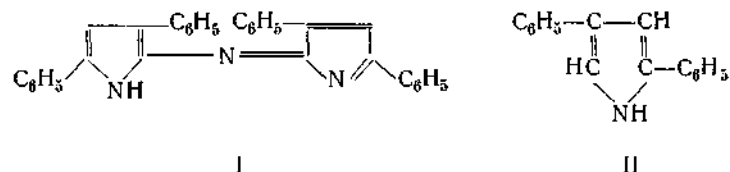
<sup>57</sup> Kyrides, Monsanto, ам. пат. 2211662.

моносulfокислоты, обладающие большей колористической ценностью, чем смеси моно- и дисulfокислот, образующиеся при обычном способе сульфирования. Эти моносulfокислоты красят шерсть из кислой ванны в очень ровные желтые тона.<sup>58</sup>

Применяя для конденсации с хинальдином ангидрид 5- или 3-окситримелитовой кислоты вместо фталевого ангидрида, получают продукт (например IX), в молекуле которого имеется хромирующийся остаток салициловой кислоты; после сульфирования продукта конденсации образуется кислотный краситель, который можно подвергнуть последующему хромированию для достижения прочного желтого цвета. Вместо хинолина и его производных можно применять такие соединения как 2-метилбензотиазол, -бензимидазол и -бензоксазол.<sup>59</sup>

### КРАСИТЕЛИ ИЗ 2,4-ДИАРИЛПИРРОЛОВ

Роджерс нашел, что при действии аммониевой соли муравьиной кислоты на γ-нитро-β-фенилбутирофенон образуется интенсивно-синий пигмент, который, как доказано, является 2,2',4,4'-тетрафенилазидипиррометином (I).<sup>60</sup> Подобно фталоцианинам, он образует комплексы с металлами. Иодистоводородная кислота расщепляет соединение I до 2,4-дифенилпиррола (II), а при действии азотистой кислоты на соединение II образуется 5-нитрозо-2,4-дифенилпиррол, который вступает в реакцию со следующей молекулой 2,4-дифенилпиррола и регенерирует соединение I. Нитрозосоединение может быть каталитически восстановлено до 5-амино-2,4-дифенилпиррола.



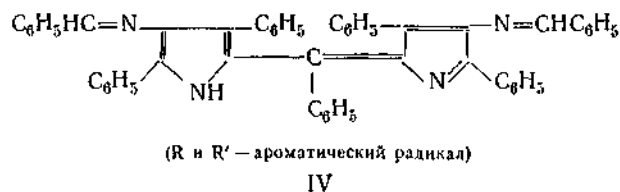
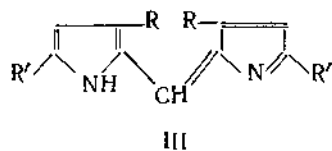
Производные 2,4-дифенилпиррола способны сульфироваться. Для получения метиновых соединений общего типа III из 2,4-диметилпирролов их можно конденсировать обычными способами с этиловым эфиром ортомуравьиной кислоты или конденсировать 5-альдегид со второй молекулой 2,4-дифенилпиррола. Соединения типа III описаны; они тоже образуют комплексы с металлами. К этой группе соединений относится синее вещество, полученное

<sup>58</sup> IG, англ. пат. 445201.

<sup>59</sup> IG, англ. пат. 471489.

<sup>60</sup> Rogers, JCS 590, 596, 598 (1943).

Габриэлем<sup>61</sup> действием бензальдегида и воздуха на 3-амино-2,4-дифенилпиррол; вероятно оно имеет строение IV.

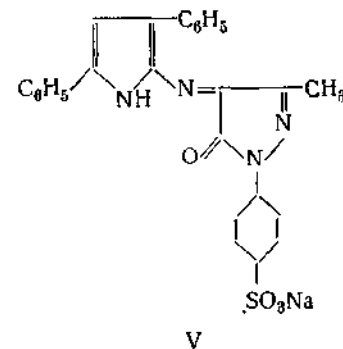


В патентах<sup>62</sup> описано много пигментов, являющихся производными 2,4-диарилпирролов и относящихся к основным и кислотным классам красителей для шерсти. В основном реакция их получения заключается в следующем: на 2,4-диарилпирролы, в молекуле которых в положении 3 имеются алкильная, арильная или ациламинная группы, действуют реагентами, способными связывать две молекулы мостиком = CR, например этиловым эфиром ортомуравьиной кислоты или бензотрихлоридом, или 2,4-диарилпирролом с СО-группой в положении 5; продуктами реакции являются тетраарилдипиррометины. Так, для получения красновато-синего красителя для шерсти 2,4-дифенилпирролдисульфокислоту конденсируют с 5-формил-2,4-дифенилпирролом. Красители этого типа или соответствующие азосоединения образуют комплексные соединения с медью и другими металлами, которые могут быть получены как в порошке, так и на волокне. Четвертичные аммониевые соли тетраарилдипирроазаметинов также могут применяться в качестве красителей для шерсти и переводиться в соли металлов на волокне. 5-Нитрозо-2,4-диарилпирролы можно конденсировать с соединениями, в молекуле которых имеется реакционноспособная метильная или метиленовая группа, например с 1-*n*-сульфофенил-3-метил-5-пиразолоном; при

<sup>61</sup> Ber. 41, 1138 (1908).

<sup>62</sup> Rogers and ICI англ. пат. 562754-61; ам. пат. 2410604; Goodings, Rogers and ICI, ам. пат. 2422667-8; 2434039; 2437465.

этом образуется яркий коричнево-фиолетовый кислотный краситель для шерсти (V).



1,3,3-Триметил-2-метилендигидроиндол образует основание, соли которого окрашивают хлопок по танинной протраве в синий цвет. Приводится много примеров красителей этого типа. Точно так же на 5-формил-2,4-диарилпирролы можно подействовать веществами с реакционноспособными метильными и метиленовыми группами в молекуле, например N-метилоксиндолом, иодметилатом хинальдина или 1,2,3,3-тетраметилдигидроиндолом. Соли образующихся при этом соединений красят хлопок по танинной протраве в различные, большей частью синевато-красные, тона. При конденсации 2,4-диарилпирролов, у которых положение 5 свободно, с нитрозо-соединениями, например с 4-нитрозо-1-арил-5-пиразолонами, 3-нитрозоиндолами или *n*-нитрозодиалкиламинобензолом, а также с альдегидами, являющимися производными азотсодержащих гетероциклических соединений (например, 1,3,3-триметил-2-формилметилендигидроиндолом) получают оранжевые и красные красители для шерсти. В качестве одного из реагирующих веществ можно брать также *n*-диалкиламинодифенилкетон (например, 4,4'-бис-диметиламинобензофенон) или ароматические альдегиды (например, бензальдегид, *n*-диметиламинобензальдегид); соли получающихся продуктов красят шерсть в синий цвет. Были получены также и азокрасители.<sup>63</sup> Ди- и тетразамещенные 2-пирролазаметиновые красители, являющиеся прочными синими красителями, представляющими ценность для цветной фотографии, могут быть получены взаимодействием соответствующего пропионитрильного производного с солянокислым гидроксиламином. Таким способом из  $\alpha$ -фенил- $\beta$ -бензоилпропионитрила было приготовлено соединение I.<sup>64</sup>

<sup>63</sup> См. гл. XI.

<sup>64</sup> Knott and Eastman Kodak, ам. пат. 2469830.



### ЦВЕТООБРАЗУЮЩИЕ КОМПОНЕНТЫ В ФОТОГРАФИИ<sup>65, 66, 67</sup>

Цветные фотографии получались различными способами. Один из методов, в котором используется первичный процесс восстановления экспонированных зерен галоидного серебра до металлического, заключается в введении в эмульсионный слой «компоненты» или «цветообразователя», который, конденсируясь с продуктами окисления проявителя, образует краситель.<sup>68</sup> Р. Фишер (1912) предложил применять монопак,\* в котором один на другой нанесено три цветочувствительных слоя: 1) нижний слой, чувствительный к красному свету, содержащий голубую цветообразующую компоненту; 2) средний слой, чувствительный к зеленому свету, содержащий пурпурную цветообразующую компоненту, и 3) верхний слой, чувствительный к синему, содержащий компоненту, дающую желтый краситель. Чувствительность этих трех слоев к трем областям спектра создается введением соответствующих сенсibiliзирующих красителей в эмульсию. Это было связано с некоторыми техническими затруднениями, например диффузией сенсibiliзирующих красителей из слоя в слой, но они были в конечном итоге преодолены. Были открыты не мигрирующие сенсibiliзирующие красители, а фирмой AGFA были найдены высокомолекулярные компоненты, практически неспособные диффундировать из одного желатинового слоя в другой.<sup>69</sup> В пленках Кодаколор используется тот же принцип, но компоненты растворяются в органических растворителях и затем диспергируются в эмульсии. В многослойном процессе цветной фотографии Кодахром в эмульсионных слоях не содержится цветообразующих компонент; как цветные проявители, так и компоненты вводятся в растворы проявителя. Основным проявителем является *n*-аминодиэтиланилин (I) или *n*-аминодиметиланилин, а цветообразующей компонентой служит фенол, нафтол или соединения с реакционноспособной метиленовой группой в мо-

<sup>65</sup> См. Mees, The Theory of Photographic Process, New York, 1942; в частности гл. XXIII Брукера и Кэрролла о спектральной чувствительности; гл. XXIV Брукера о сенсibiliзирующих и десенсибилизующих красителях и гл. XXV о механизме оптической сенсibiliзации.

<sup>66</sup> James, Higgins, Fundamentals of Photographic Theory, New York, 1948.

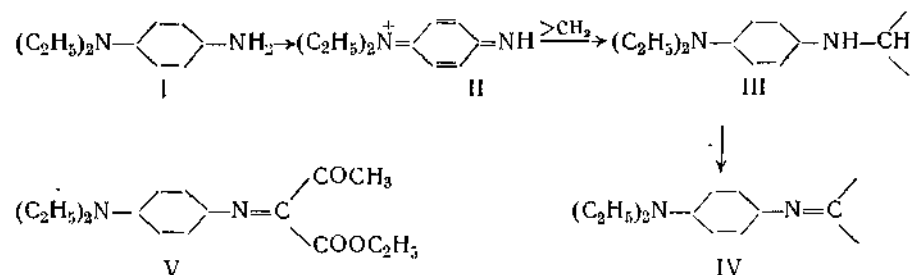
<sup>67</sup> Smith, James, Photography in Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 4th ed. т. IX, стр. 577, London.

<sup>68</sup> Fischer, Siegrist, Phot. Korr. 51, 18 (1914).

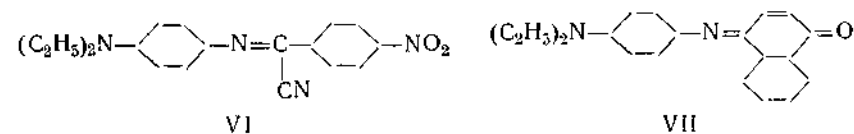
<sup>69</sup> Обсуждение вопроса о диффузии цветообразующих компонент см. Schneider, Fröhlich, Schulze, Die Chemie 57, 113 (1944); см. также Fröhlich, Schneider, Wilmanns and General Aniline Film, ам. пат. 2343051; Woodward and du Pont, ам. пат. 2415381—2; du Pont, англ. пат. 578666.

\* [Монопак — фотографический материал, состоящий из ряда светочувствительных эмульсионных слоев, нанесенных на одну основу. — Прим. редактора].

лекуле. Механизм реакции, приводящей к образованию красителя индофенолового (индоанилинового)<sup>70</sup> или азаметинового типа полностью не выяснен, но, по-видимому, реакция протекает через промежуточные стадии образования иона хинон-динмина (II) и лейкооснования (III).<sup>65</sup> Дальнейшей промежуточной стадией реакции, по-видимому, является образование ионов семихинона. Суммарную реакцию можно изобразить следующим образом: проявитель I + —CH<sub>2</sub>— + 4Ag<sup>+</sup> → краситель IV + 4Ag + 4H<sup>+</sup>. Так, из этилового эфира ацетоуксусной кислоты и *n*-аминодиэтиланилина получается желтый краситель, которому вероятно соответствует строение V.



Из *n*-нитробензилцианида получается пурпурный азаметин VI, а из *a*-нафтола — голубой (зеленовато-синий) индофенол VII.



Недавно были исследованы эфиры 1-окси-2-нафтойной кислоты в качестве цветообразующих компонент при проявлении с *n*-аминодиэтиланилином.<sup>71</sup> В связи с ростом применения голубых красителей этого типа в цветной фотографии Виттум и др. изучили получение и спектры поглощения ряда индоанилиновых красителей из *n*-аминодиметиланилина и различных фенолов.<sup>72</sup> Фенолы, замещенные галоидом, —COOH, —SO<sub>3</sub>H, —OR, —CHON—R или —RCR'— группами в пар-положении к гидроксильной группе, более или менее легко реагируют с образованием *n*-индоанилиновых красителей; при этом заместитель в *para*-положении отщепляется. Если

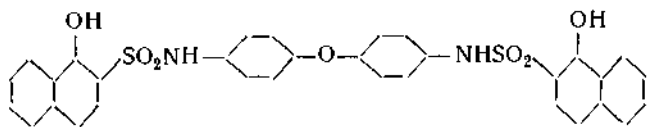
<sup>70</sup> Fischer, ам. пат. 1102028.

<sup>71</sup> Pianka, Barany, JCS 309 (1948).

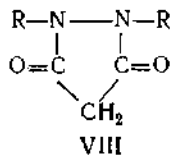
<sup>72</sup> JACS 68, 2235 (1946); 69, 152 (1947); 71, 2287 (1949); 72, 4947 (1950), ам. пат. 2476008; см. также Ziegler и сопр., Monatsh. 80, 759 (1949). Зависимость между цветом и строением ряда пиразолоновых азаметиновых красителей исследована Броуном и др., Brown и сопр., JACS 73, 919 (1951).

в качестве компоненты применяется *n*-оксибензиловый спирт, то при проявлении образуется формальдегид, оказывающий дубящее действие на желатину эмульсии. По-видимому, на легкость сочетания, сопровождающегося отщеплением заместителя в *para*-положении, влияет наличие других заместителей в фенольном кольце. Не отмечалось образования *o*-индоанилиновых красителей ни с одним из изученных фенолов. Эта реакция отличается от реакции сочетания с диазоием тем, что при этом возможно замещение *n*-алкоксильной группы и невозможно образование *o*-индоанилинов.<sup>63</sup>

В качестве цветообразующих компонент было предложено много соединений;<sup>73</sup> из них стоит отметить *N*-2-фурил-1-амино-7-нафтол;<sup>74</sup> 5-цианацетамин-1-нафтол;<sup>75</sup> 3,5-дикетопиразолидины (VIII), получаемые конденсацией гидразобензолов с диэтиловым эфиром малоновой кислоты в присутствии этилата натрия,<sup>76</sup> 2,5-дикетопиразол-(2,3)-пиримидин,<sup>77</sup> продукт конденсации иодметилата 2-метилбензтиазола с ацетоуксусным эфиром,<sup>78</sup> производные 1-нафтол-2-сульфокислоты, например IX,<sup>78</sup> метилен-бис-тиобарбитуровая кислота<sup>79</sup> и уретаны (X), являющиеся производными *J*-кислоты, в которых азаметиновое сочетание происходит в положении 6 и где R'' — алкильная группа, состоящая не менее чем из двенадцати атомов углерода, в результате чего соединение X не диффундирует из одного слоя эмульсии в другой.<sup>80</sup>

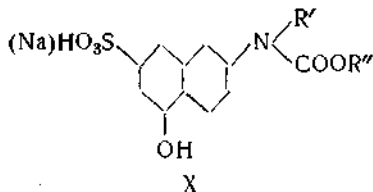


IX



VIII

(R—арильная группа)



X

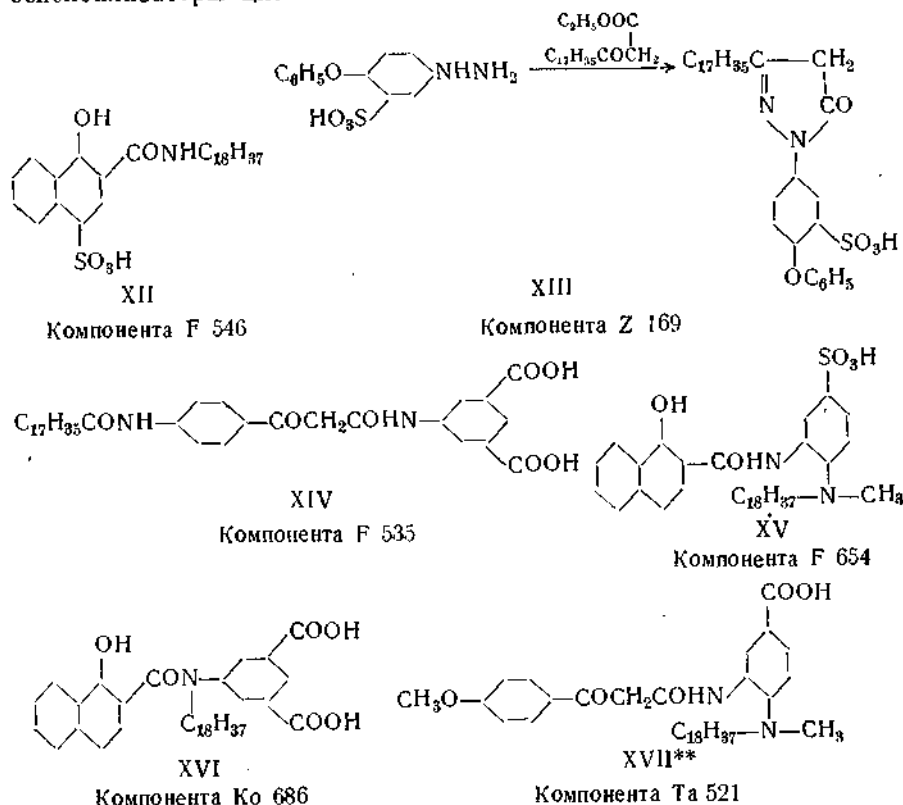
Было предложено применять в качестве высокомолекулярных компонент продукты фенол-формальдегидной конденсации.<sup>81, 82</sup> Фталевый ангидрид реагирует с уксусным ангидридом с образованием фталиденуксусной кислоты; при сочетании анилинов этой кислоты с окисленным *n*-аминодиэтиланилином получают желтые красители, а при взаимодействии с гидроксилсодержащими полимерами — полимерные цветообразующие компоненты, устойчивые к диффузии в коллоидальных слоях фотографических материалов.<sup>83</sup> Было сделано интересное предложение применять протеиновые цветообразующие компоненты. Для этого салигенин, формальдегид и зеин конденсируют в прозрачную пленку, которая сама по себе уже является голубой цветообразующей компонентой.<sup>84</sup> Если полиамид, приготовленный из бис-аминопропилового эфира и адипиновой кислоты, растворить в муравьиной кислоте, обработать салигенином и осадить ацетоном, то образуется продукт, содержащий одну *o*-оксибензильную группу на шесть амидных групп в молекуле, дающий после цветного проявления серебряных солей *n*-аминодиэтиланилином голубой краситель.<sup>85</sup> Большим достижением является замена желатины синтетическими смолами, способными действовать как цветообразующие компоненты.

1-Арил-2-арилсульфонилгидразин (R—NH—NH—SO<sub>2</sub>—R') (XI) можно получать конденсацией арилгидразина с арилсульфонилхлоридом или хлористого арилдиазония с арилсульфиновой кислотой в присутствии углекислого калия и восстановлением сульфината диазония до соединения XI цинком и уксусной кислотой. При экспозиции, проявлении и обработке фотографической пленки в растворе, содержащем соединение XI и в качестве компоненты соединения типа нафтола AS, получается изображение с помощью азокрасителя. Так, если для получения соединения XI применяется соль диазония Основания прочно-синего ВВ, а в качестве нафтола — нафтол AS—SW, то изображение получается с помощью синего азокрасителя.<sup>86</sup>

Недавно расшифрованы некоторые цветообразующие компоненты, применяемые фирмой IG для новых цветных пленок Agfa (Агфаколор).<sup>87</sup> Способ построения цветных пленок заключается

<sup>81</sup> IG, англ. пат. 489161.<sup>82</sup> IG, англ. пат. 489274; 535341; 543290; 562675; см. также du Pont, англ. пат. 635294.<sup>83</sup> Leekley and du Pont, ам. пат. 2472666.<sup>84</sup> Jennings and du Pont, ам. пат. 2397867; см. также англ. пат. 484698; Kirby and du Pont, англ. пат. 556768.<sup>85</sup> McQueen and du Pont, ам. пат. 2428108; см. также du Pont, ам. пат. 2396275; 2396864—7; 2463838; 2473403.<sup>86</sup> Schmidt, Sprung and General Aniline and Film, ам. пат. 2424256; см. также ам. пат. 2495000.<sup>87</sup> BIOS 1157. Субтрактивный способ цветной фотографии фирмы Agfa описан с теоретической и практической точек зрения в FIAT 976 и 977; см. также FIAT 721.<sup>73</sup> Обзор см. Tull, Phot. J. 85, 13 (1945).<sup>74</sup> General Aniline and Film, англ. пат. 639697.<sup>75</sup> Salmien, Weissberger, ам. пат. 2507180.<sup>76</sup> Kendall, Fry, ам. пат. 2427910—1; см. также ам. пат. 2394067—9 и англ. пат. 577260; 576890.<sup>77</sup> Bavy and General Aniline and Film, англ. пат. 2481466.<sup>78</sup> du Pont, англ. пат. 577387.<sup>79</sup> Mueller, Bavy and General Aniline and Film, канад. пат. 449834—5.<sup>80</sup> Tulagin and General Aniline and Film, ам. пат. 2445252; англ. пат. 640109; см. также англ. пат. 640122; IG, англ. пат. 465823; 479838; 483000; 489093.

в последовательном нанесении следующих слоев на прозрачную основу: 1) противоореольный слой, содержащий Гелио прочно-зеленый HG (Ганза зеленый G); 2) слой, чувствительный к красным лучам, содержащий голубую компоненту (XII); 3) слой, чувствительный к зеленым лучам, содержащий пурпурную компоненту XIII; 4) желтый фильтровый слой, в котором содержится коллоидальное серебро, и 5) верхний слой, чувствительный к синим лучам, содержащий желтую компоненту XIV. Содержание компоненты, от которой требуется высокая чистота, составляет 15 г/кг эмульсии. Среди других голубых компонент упоминаются соединения XV и XVI, среди желтых компонент — соединение XVII, а среди пурпурных — соединение XVIII. \* Диффузия компонент из слоя в слой не наблюдается и прокладки желатинового слоя между цветовыми слоями не требуется. В голубом и пурпурном слоях содержатся сенсibilизаторы цианинового типа.



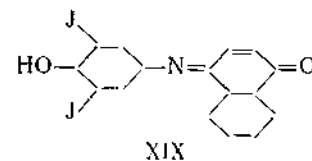
\* [В подлиннике соединение XVIII ошибочно названо желтой компонентой. — Прим. редактора].

\*\* [В подлиннике приведена неправильная формула этой компоненты. — Прим. редактора].



Цветобразующая компонента может быть окрашена (маскирующая компонента) как, например, соединение с азогруппой в молекуле, связанной с реакционноспособной метиленовой или метиновой группой;<sup>88</sup> азогруппа отщепляется в процессе сочетания. Окрашенные компоненты подбирают с таким расчетом, чтобы они поглощали световые лучи, которые поглощаются образовавшимися из них красителями за пределами той области спектра, для которой они предназначены; так, голубой краситель был бы идеальным, если бы он поглощал только красные световые лучи, но обычно он поглощает также часть зеленых и синих лучей; поэтому окрашенную компоненту (маскирующую компоненту) подбирают с таким расчетом, чтобы она поглощала такое же количество зеленых и синих световых лучей.<sup>89</sup> Таким путем в негативно-позитивном процессе достигается «автоматическое маскирование».

Образование азаметиновых и индофеноловых красителей было использовано также для получения тонирующей печати.<sup>65</sup> Так, синий тон получается при использовании 2,6-диод-4-аминофенола и  $\alpha$ -нафтола, из которых образуется индофенол XIX.



Желтые азаметины, получающиеся при окислении смеси *n*-аминодиэтиланилина и ацетала *m*-ацетаминобензальдегида, могут применяться для кубового крашения текстильных волокон.<sup>90</sup> Ярко-синие и ярко-зеленые индофенолы, образующиеся при окислении смеси *n*-аминодиэтиланилина и ацетала *m*-(*o'*-окси)-бензоиламинобензальдегида или ацетала *m*-(*o'*-окси)-фенилсульфонаминобензальдегида также могут использоваться в качестве кубовых красителей.<sup>91</sup>

<sup>88</sup> Jolley, Vittum and Eastman Kodak, ам. пат. 2434272; см. также ам. пат. 2428054; 2449966; 245366f; 2455169; Vittum и сопр., JACS 72, 1533 (1950), Merck, Science et inds. phot. 21, 45 (1950).

<sup>89</sup> Hanson, Vittum, PSA Journal, 13, 94 (1947); Hanson, J. Optical Soc. Am. 40, 166 (1950).

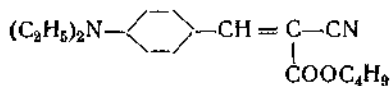
<sup>90</sup> McQueen and du Pont, ам. пат. 2472913.

<sup>91</sup> Martin and du Pont, ам. пат. 2472911; см. также ам. пат. 2465067.

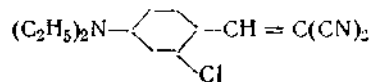
Азаметиновые красители для бумаги, ацетилцеллюлозы и т. д. получают конденсацией имино-, тио- или иминотиофталимидина с ароматическим гидразином или первичным амином (например, дегидротиотолуидином).<sup>92</sup>

### ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

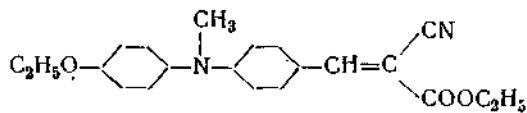
Производные стирола, получаемые конденсацией замещенных бензальдегидов с цианоксусными эфирами, были предложены в качестве красителей для ацетилцеллюлозы. Примером может служить Целлитоновый желтый 6G, который в обычной форме, в виде водной дисперсии, красит ацетатный шелк в светопрочный (5—6) зеленовато-желтый цвет.<sup>93</sup> Целлитоновый желтый 3G обладает превосходной светопрочностью, но малой красящей способностью.<sup>93</sup> Продукт конденсации *n*-диметиламинобензальдегида с 2-оксэтиловым эфиром цианоксусной кислоты красит ацетатный шелк в зеленовато-желтые тона, обладающие хорошей прочностью к свету.<sup>94</sup> Из красителей фирмы IG для волокна РС (ПэЦэ)<sup>95</sup> следует отметить оранжевый D 2719 — продукт конденсации 2-хлор-4-диэтиламинобензальдегида с нитрилом малоновой кислоты.



Целлитоновый желтый 6G



РС Оранжевый (D 2719)



Целлитоновый желтый 3G

### ФЛУОРЕСЦИРУЮЩИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Из красителей, люминесцирующих при активировании ультрафиолетовым светом, применявшихся немцами во время войны, в гл. XXXII было упомянуто пирамидантронное производное Люмогеновый L красно-оранжевый. Другие «люмогеновые красители» (IG) относятся к различным классам химических соединений,<sup>95, 96</sup> Люмогеновый L синий представляет собой бесцветный эфир 2,5-диоксitereфталевой кислоты (I), а Люмогеновый водно-голубой —

<sup>92</sup> Jones and ICI, англ. пат. 615697.

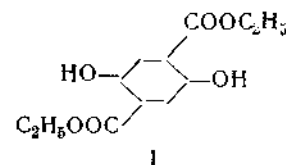
<sup>93</sup> FIAT 1313, III.

<sup>94</sup> Ciba, англ. пат. 586127; ам. пат. 2374880; General Aniline and Film, ам. пат. 2385747.

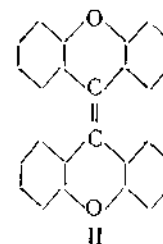
<sup>95</sup> BIOS Misc. Report 20.

<sup>96</sup> CIOX XXVII — 84.

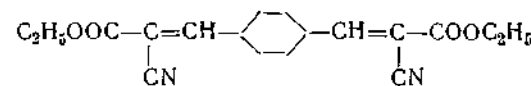
бесцветный диксантилен (II), полученный действием цинковой пыли на ксантон. Люмогеновый L желтый является 9,10-дианилиноантраценом, получаемым нагреванием смеси антрахинона, анилина, хлористого алюминия и цинковой пыли и подкислением продукта реакции соляной кислотой. Люмогеновый желто-оранжевый и ярко-желтый являются альдазинами салицилового альдегида и 2-нафтол-1-альдегида (соответственно). Люмоген ярко-зеленый (III) был приготовлен конденсацией терефталевого альдегида с этиловым эфиром цианоксусной кислоты. Фталилгидразиды представляют интерес в связи с присущей им хемилюминесцентностью. Примером таких красителей может служить Люминол, полученный действием гидразина на 3-нитрофталевую кислоту и последующим восстановлением продукта реакции сернистым аммонием; он обладает выдающейся синей люминесценцией в разбавленных щелочных растворах, содержащих окислитель.<sup>97</sup> Аминофталимиды (например, 3-гептил-амино-N-октадецилфталимид) могут применяться в качестве флуоресцирующих красителей для искусственных и природных волокон.<sup>98</sup>



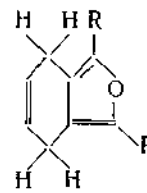
I



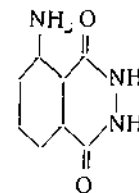
II



III



IV



Люминол

(R — арильная группа)

1,3-Диарил-4,7-дигидроизобензфураны (IV) являются флуоресцирующими красителями для минеральных масел; их получают

<sup>97</sup> Curtius, Semper, Ber. 46, 1170 (1913); Huntress, Stanley, Parker, JACS 56, 241 (1934).

<sup>98</sup> American Cyanamid, ам. пат. 2436362.

конденсацией бутадиена и его производных с *s*-диароилэтиленами и дегидратацией образовавшихся 4,5-диароикициклогексенов.<sup>99</sup>

### КРАСИТЕЛИ ДЛЯ ПРЯЖИ

Фирма IG изготовляет пигменты азоидных красителей, кумачевого лака, индиго, антрахиноноидных кубовых и фталоцианиновых красителей в специализированной физической форме, пригодной для окрашивания вискозы в массе (введением в вискозу перед прядением). В качестве диспергатора большей частью применяются Тамол NNO.

### КРАСИТЕЛИ ДЛЯ ЛАКОВ

В предыдущих главах упоминались некоторые Цапоновые прочные пигменты (IG), применяемые для изготовления лаков. Цапоны, перечисленные в табл. I, представляют собой соли водорастворимых азокрасителей и антрахиноновых красителей с а) циклогексиламином, б) дициклогексиламином или в) ди-*o*-толилгуанидином.

ТАБЛИЦА I

#### Цапоновые прочные пигменты

Цапоновый прочный	Состав
а) Желтый CGG	Светопрочный желтый G
Красный C2B	Антозиновый 3B
Синий CGG	$o$ -Нитроанилин $\xrightarrow{\text{кислота}}$ Н-кислота $\xleftarrow{\text{щелочь}}$ <i>m</i> -толуидин
Синий CR	4-Пиперидин-1-оксиантрахинон-2-сульфокислота
Фиолетовый CB	Антрахиноновый фиолетовый (сульфированный 1,5-данилиноантрахинон)
Фиолетовый CRR	Яркий бензо-прочный фиолетовый BL
б) Желтый 843I	2-Нитроанилин-4-сульфокислота
Алый CG	Кроцени яркий
Алый CR	Пунцовый 5R (аминоазобензол $\rightarrow$ 2-нафтол-3,6,8-трисульфокислота)
Алый CRR	Гелиопурпури 7BL (аминоазобензолдисульфокислота $\rightarrow$ 2-нафтол-3,6,8-трисульфокислота)
Красный CB	Азо-вишневый MIA (аминоазотолуол $\rightarrow$ кислота GR)
Коричневый	Сириус супра-коричневый 3R
в) Алый PAJ	Кроцени яркий B

Цапоновый прочно-серый HL представляет собой смесь (4:1) Цапонового прочно-синего HL (см. гл. XXXVII) и Цапонового прочно-желтого CGG. Цапоновые пигменты, перечисленные в табл. II, приготовлены совместным осаждением одного кислотного

<sup>99</sup> Adams and du Pont, ам. пат. 2325727.

и одного основного красителей; соответствующие пары приведены во второй графе таблицы.<sup>100</sup>

ТАБЛИЦА II

#### Цапоновые прочные пигменты

Цапоновый прочный	Состав
Красный 3B	Родамин В экстра + Палатиновый прочно-оранжевый RN
Огненно-красный B	Родамин 4GD экстра + Палатиновый прочно-желтый GRN
Красный P 169I	Родамин В экстра + Палатиновый прочно-оранжевый RN
Фиолетовый RR	Родамин В экстра + 2 моля Палатинового прочно-фиолетового 3RN

### ПИГМЕНТИРОВАННАЯ АППРЕТУРА ДЛЯ КОЖИ

Кориаловые и Эйканоловые красители (IG) являются красителями для крашения бумаги.<sup>93</sup> Так, Кориаловый оранжевый L состоит из Перманентного красного G, диспергированного в лаке, составленном из нитроцеллюлозы, камфоры, дибутилфталата, бутанола, метил- и этилацетата, метанола, ксилола и поливинилэтилового эфира. Эйканолы представляют собой дисперсии пигментов (например, Индантренового синего GGSL, Перманентного желтого NCG, Литолевого прочно-алого TRN) в казеинате натрия с добавкой *o*-оксидифенила, Некаля А и натревой соли сульфаниловой кислоты. Перед нанесением кориаловых и эйканоловых красителей, которые одновременно являются и аппретурой, неотделанную кожу красят водорастворимыми кислотными красителями.

<sup>100</sup> См. также Geigy, швейц. пат. 230696; 234937—43; 236939—40.

## Глава XL

## ДЕЙСТВИЕ СВЕТА НА КРАСИТЕЛИ И ОКРАШЕННЫЕ ВОЛОКНА

Одним из важнейших свойств красителей является их светопрочность: поэтому все большее внимание уделяется стандартизации методов ее оценки.<sup>1</sup> В настоящее время известны многие красители, обладающие очень высокой стойкостью к действию света. Они появились в результате открытия новых видов синтетических красителей, а именно, антрахиноновых кубовых красителей, фталоцианинов, медьсодержащих комплексов прямых красителей для хлопка, а также накопления данных о структурных изменениях в данном классе красителей, влияющих на повышение светопрочности. Однако механизм изменений, происходящих при действии света на окрашенный материал, продукты фотохимического разложения и зависимость фоточувствительности красителей от строения молекулы еще недостаточно изучены.<sup>2, 3, 4, 5</sup>

**Факторы, влияющие на прочность окрашенных волокон.** Под прочностью красителя к действию света и других факторов понимается не стойкость самого красителя в твердом виде или растворе, а прочность окрашенного им цветного материала, например текстильной ткани.

Поэтому при оценке прочности красителя необходимо отмечать, на какой материал нанесен краситель или в какой среде он находится. Кроме того, количественное определение выцветания усложняется тем, что при выцветании изменяются все три характеристики цвета (окраски) — чистота («хрома»), яркость (или светлота в системе Манселля) и, реже, оттенок (или доминирующая длина волны).<sup>6</sup> Действие света на окрашенное волокно зависит от природы красителя и волокна, других составных частей окрашенного волокна, состава атмосферы и источника света.<sup>7</sup> Целлюлоза, шерсть

и другие волокна сами чувствительны к действию света. Краситель и волокно могут претерпевать изменение независимо друг от друга: характер волокна и комбинация волокно — краситель могут влиять на выцветание; краситель может ускорять фотохимическое разложение волокна, но может оказывать и защитное действие. Во время экспозиции на свету в нормальных условиях окрашенное волокно подвергается также действию влаги, кислорода и других составных частей атмосферы (например, окислов азота, двуокиси серы, сероводорода).

Для испытания можно пользоваться дуговой лампой с угольными электродами (например, федометром),<sup>1</sup> но выцветание окрашенных материалов на свету происходит под действием прямого или рассеянного солнечного света, интенсивность которого меняется в зависимости от географической широты и высоты над уровнем моря, места, в котором происходит экспозиция, времени года и времени суток. В общем виде выцветание может быть поставлено в зависимости от активности света, регистрируемой сенсibilизированной фотопленкой или фотобумагой.<sup>8</sup> Некоторые красители прочны к солнечному свету, но выцветают под действием ультрафиолетовых лучей ртутно-кварцевой лампы. Такие красители сильно поглощают в области 2000—3200 Å, в то время как красители, прочные к общим видам лучей, не поглощают в пределах области ультрафиолета 2400—3600 Å.<sup>9</sup> Выцветание под действием дневного света в основном вызывается лучистой энергией в видимой части спектра.<sup>10</sup> Высокие температуры ускоряют выцветание и разрушение волокон. Для ускоренного определения старения под действием света рекомендуется экспозиция на федометре при  $63 \pm 3^\circ$  и относительной влажности в  $45 \pm 15\%$ . Пятидесятичасовая экспозиция на федометре в этих условиях равноценна 300 часовой экспозиции на федометре в нормальных условиях или семимесячной экспозиции на дневном свету под стеклом.<sup>11</sup>

Высокая влажность обычно ускоряет выцветание, но количественный эффект меняется в широких пределах и зависит от природы красителя и волокна.<sup>7</sup> Скорость выцветания некоторых азокрасителей и кислотных трифенилметановых красителей на шерсти и основных красителей (Фукусин, Ярко-зеленый и Сафранин) на хлопке, протравленном танином, увеличивается прямо пропорционально с повышением влажности волокна.<sup>12</sup>

Хорошо известно, что прочность красителя на хлопке, шерсти, шелке или нейлоне может быть совершенно различной. Шерсть обычно менее чувствительна к влажности и вообще к атмосферным воздействиям, чем другие волокна; поэтому она применяется для

<sup>1</sup> О методах определения прочностей и эталонах прочности см. гл. VI.  
<sup>2-5</sup> По фотохимии красителей см.: <sup>2</sup> Ellis, Wells, Heyroth, *The Chemical Action of Ultraviolet Rays*, New York, 1941; <sup>3</sup> Rodd, Abbott, *Photosensitivity of Dyestuffs* в Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 4th ed., т. IX, London, 1949; <sup>4</sup> Акад. А. Н. Теренин, *Фотохимия красителей и родственных органических соединений*, изд. АН СССР, Москва, 1947; <sup>5</sup> Symposium on Photochemistry in relation to textiles, *J. Soc. Dyers Colourists* **65**, 585 (1949).

<sup>6</sup> Seibert, *Am. Dyestuff Repr.*, **34**, 272 (1945).

<sup>7</sup> Сводку литературы до 1924 г. о действии света на красители на хлопчатобумажных тканях см. Cunliffe, *J. Textile Inst.* **15**, T173 (1924); о влиянии различных факторов на выцветание, см. Cunliffe, *J. Soc. Dyers Colourists* **46**, 108, 297 (1930); **47**, 73, 225 (1931); **48**, 59 (1932); см. также Vickerstaff, Tough, Lead, Burgess, Nordhammer, Gråten в ссылке <sup>8</sup>.

<sup>8</sup> Barker, Hirst, *J. Soc. Dyers Colourists* **43**, 324 (1927).

<sup>9</sup> Sisley, Rivat, Bardet, *Rev. gén. mat. color.* **23**, 85 (1919).

<sup>10</sup> Taylor, Pracejus, *Illum. Eng.* **45**, 149 (1950).

<sup>11</sup> Lyle и сооп., *Am. Dyestuff Repr.* **37**, 251, 282 (1948).

<sup>12</sup> Hedges, *J. Soc. Dyers Colourists* **44**, 52, 341 (1928).

изготовления эталонов окрасок, по сравнению с которыми светопрочность окраски оценивается по 8-балльной системе. Многие кубовые красители с отличной светопрочностью на хлопке сильно выцветают на нейлоне; красители для ацетатного шелка также обладают меньшей светопрочностью на нейлоне.<sup>13</sup> Некоторые индигоидные и тиоиндигоидные красители более светопрочны на шерсти, чем на хлопке. Многие основные красители обладают на ацетилцеллюлозе лучшей светопрочностью, чем на хлопке, протравленном таннином. Установлено, что прямые красители более прочны к свету на вискозе, чем на хлопке.<sup>14</sup> Кислотность или щелочность волокна после крашения и отделки может влиять на светопрочность.<sup>15</sup> Прочность красителя меняется с интенсивностью окраски; более темные окраски обычно более прочны.<sup>16</sup> Поэтому теперь принято определять прочность красителя на данном волокне после крашения в трех концентрациях (например, 0,25, 1 и 2,5%). Если крашение произведено смесью красителей, то один краситель может повлиять и на действие, оказываемое светом на другой краситель. Прочность протравного красителя зависит от протравы и от метода протравления, так как при крашении образуются различные металлосодержащие комплексы, которые могут обладать различной стойкостью к свету, а также вследствие того, что металл может оказывать положительное или отрицательное каталитическое действие на фотохимическое разрушение красителя.<sup>17</sup> Окись титана, применяемая для матирования вискозы, может ускорять выцветание красителя.<sup>18</sup>

### МЕХАНИЗМ ВЫЦВЕТАНИЯ

Поглощение одного кванта света с длиной волны 4000 Å (си́няя область видимой части спектра) сопровождается увеличением энергии молекулы приблизительно на 71 ккал; если эту величину сравнить с величиной энергии связи (например, C—C 58,6; C—N 48,6; C—O 70,0; C=O 100; C=N 142—152; N=N 80 ккал на моль,<sup>19</sup>), то станет ясно, что количество поглощаемой световой энергии (в особенности энергии ультрафиолетовой радиации) достаточно для разрыва связей в молекуле органического соединения, особенно если предположить, что вся поглощенная световая энергия используется для этой цели. Поэтому вопрос заключается не в том, почему

красители выцветают, а в том, чем вызывается значительная светостойкость многих красителей.

При поглощении света молекула переходит из нормального состояния, соответствующего минимальной энергии, в возбужденное состояние, характеризующееся повышенной энергией; в этом состоянии один из электронов находится на более высоком энергетическом уровне. Продолжительность существования возбужденной молекулы, которая может быть определена разными методами, исключительно мала: от  $10^{-7}$  до  $10^{-8}$  сек. для разрешенного перехода. Активированная молекула расходует энергию возбуждения одним из следующих путей.<sup>20</sup> Она может излучать энергию в виде флуоресценции или фосфоресценции; может терять энергию в виде тепла при столкновении с другими молекулами (столкновение второго рода), может диссоциировать или принимать участие в химической реакции. За первичными фотохимическими изменениями могут следовать вторичные термические реакции, которые, в свою очередь, могут протекать в виде последовательных или цепных реакций или разветвляться на многие побочные реакции. Таким образом, процесс в целом является чрезвычайно сложным и с трудом поддается описанию.

Первый закон фотохимии (Гроттхусс, 1817) гласит, что фотохимической активностью обладает лишь поглощенный свет. Поэтому фотохимическую активность видимого света связывают с окраской веществ. В то время как фотохимические реакции могут возникать только при поглощении света, не вся поглощенная энергия обязательно участвует в химическом процессе. Согласно закону фотохимической эквивалентности Эйнштейна, каждая молекула, принимающая участие в фотохимической реакции, поглощает один квант лучистой энергии. При подчинении этих явлений закону Эйнштейна квантовый выход или эффективность  $\phi$  (отношение количества изменившихся молекул к количеству поглощенных квантов) должен равняться единице; однако квантовый выход меняется от малой дробной величины (в случае красителей) до миллионов (в случае некоторых цепных реакций). Закон применим лишь к первичным процессам светопоглощения; низкий квантовый выход объясняется в таких случаях дезактивацией возбужденных молекул при столкновении или рекомбинации продуктов фотодиссоциации. Низкий квантовый выход процессов выцветания красителя, состоящего из

<sup>13</sup> Abbot, J. Soc. Dyers Colourists 60, 55 (1944).

<sup>14</sup> Whittaker, J. Soc. Dyers Colourists 51, 313 (1935).

<sup>15</sup> Seibert, Sylvester, Am. Dyestuff Repr. 33, 311 (1944).

<sup>16</sup> Cp. Sommer, Z. angew. Chem., 44, 61 (1931); Pinte, Chimie et industrie, 34, 923 (1935).

<sup>17</sup> Bancroft, Ackerman, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 18, 147 (1930).

<sup>18</sup> Sandoz, J. Soc. Dyers Colourists 50, 13 (1934).

<sup>19</sup> Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, Москва, 1947; см. также Skipner, Trans. Faraday Soc. 41, 645 (1945); Я. К. Сыркин, ЖФХ 17, 347 (1943).

<sup>20</sup> По общим вопросам фотохимии см. Plotnikow, Allgemeine Photochemie, 2 Aufl., Berlin—Leipzig, 1936; Rollefson, Burton, Photochemistry, New York, 1939; Bowen, The Chemical Aspects of Light, London, 1942; Photochemistry в Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 4th ed., т. IX, London, 1949. Noyes, jr., Boekelheide, Photochemical Reactions в книге Technique of Organic Chemistry, т. II, New York, 1948. Обзор новейшей литературы о поглощении света и фотохимии, включая фотополимеризацию и действие света на красители, см. Bowen, Quart. Revs., 4, 217 (1950); см. также Livingston, Irreversible and Reversible Photobleaching of Dyes в ссылке 5.



больших многоатомных молекул, в основном обуславливается внутри- и внемолекулярной дезактивацией.

Если учесть различие и многообразие типов химических соединений, к которым относятся синтетические красители, то становится ясным, что процесс выцветания всех красителей не может иметь простого однотипного механизма. Даже в случае простых органических молекул могут протекать различные фотохимические реакции. Выцветание красителей может явиться результатом трех фотохимических реакций окисления, восстановления и разложения (фотолиза). Кроме того, следует учитывать и фотосенсибилизацию (см. ниже).

Выцветание красителей под действием света и воздуха обычно представляет собой окислительный процесс. Многие красители скорее всего выцветают в атмосфере кислорода, медленнее в атмосфере окислов азота и двуокиси углерода и практически не выцветают в атмосфере азота или водорода, хотя в среде водорода иногда происходят некоторые изменения в результате восстановления.<sup>21</sup> После экспозиции на солнечном свете, в атмосфере кислорода или других газов-окислителей может быть обнаружена двуокись углерода, причем в значительно большем количестве при нанесении красителя на хлопок, чем при нанесении на пористую глину. В результате исследования ряда азокрасителей на шерсти, а также прямых и основных красителей на хлопке Боллис установил, что выцветание идет значительно быстрее на воздухе, чем в эвакуированных стеклянных трубках.<sup>22</sup> С другой стороны, водные растворы кислотных и основных трифенилметановых красителей так же сильно выцветают в атмосфере азота, как на воздухе.<sup>23</sup> Целлюлоза может вступать в реакцию с красителем под действием света; это доказывается наблюдением,<sup>24</sup> что при облучении целлюлозы ультрафиолетовыми лучами в атмосфере азота происходит заметное разрушение; она переходит в нестабильное состояние, которое облегчает дальнейшее разложение при экспозиции на воздухе.

Образование перекисей при экспозиции на свету было отмечено для многих типов красителей — азондных, основных, сернистых, антрахиноновых; однако определенной зависимости между выцветанием и склонностью к образованию перекисей не установлено.<sup>25</sup> Гебгард<sup>26</sup> считает, что выцветание красителей вызывается образованием пергидроксильных ионов ( $\text{HO}_2^-$ ) при первичной реакции между кислородом и водой. Он предполагает, что в атмосфере

сухого воздуха в результате присоединения иона кислорода к молекуле красителя образуются сравнительно устойчивые перекиси красителей. В присутствии влаги образуются обладающие большой реакционной способностью гидраты перекисей типа  $\text{HO}-\text{R}-\text{OOH}$  (где R — ароматический радикал), которые реагируют с неизменными молекулами красителя или с волокном или разлагаются с образованием кислот или фенолов. При отщеплении воды от гидратов перекисей светопрочных красителей они могут переходить в более стабильные перекиси.

Наблюдая действие антиоксидантов (типа пирокатехина, гидрохинона, галловой кислоты, танина и тиомочевины) на азокрасители, кислотные и основные трифенилметановые красители и родамины, нанесенные на шерсть и хлопок, Жиле и Жийо<sup>27</sup> изучали окислительный механизм выцветания. При этом наблюдалось защитное действие некоторых красителей, однако в том лишь случае, если применялись большие количества антиоксидантов, и никаких общих выводов не удалось сделать. Галлер и Цирш нашли, что тиомочевина и смесь глюкозы с метафосфатом натрия защищают многие красители различных типов на хлопке.<sup>28</sup> Запатентовано применение тиомочевины и ее производных, диметилломочевины и других амидов для защиты окрашенного ацетатного шелка от выцветания под действием света и газов;<sup>28</sup> однако, если не считать обработки медью некоторых прямых красителей для хлопка, ни одна обработка не представляет практической ценности и не обеспечивает существенного повышения светопрочности выцветающих красителей. С другой стороны, существует реальная опасность, что наличие в окрашенных волокнах различных веществ (например, мочевиноформальдегидных смол и катионноактивных соединений, применяемых для упрочнения окрасок прямыми красителями к мокрым обработкам) может ускорить выцветание. Галлер и Цирш отметили, что выцветание ускоряется не только окислителями (например, нитритом и бихроматом), но и многими органическими веществами — глицерином, ализариновым маслом, крахмалом и смолами. Хлоразоловый небесно-голубой FF (Диаминовый небесно-голубой FF) выцветает значительно быстрее, если он абсорбирован на двуокиси титана; квантовый выход фотохимического процесса быстро возрастает по достижении порога абсорбции двуокиси титана.<sup>29</sup>

## ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ

Прямой зависимости между флуоресценцией и выцветанием красителей не установлено, тем не менее это родственные явления. Многие красители, обладающие низкой светопрочностью,

<sup>21</sup> Scharwin, Pakschwer, Z. angew. Chem., 40, 1008 (1927).

<sup>22</sup> Rev. gén. mat. color. 12, 289 (1908).

<sup>23</sup> Ackerman, J. Physical Chem. 36, 780 (1932).

<sup>24</sup> Stillings, Van Nostrand, JACS 66, 753 (1944); См. также Eger-ton, J. Soc. Dyers Colourists 65, 585 (1949).

<sup>25</sup> Haller, Ziersch, Z. angew. Chem. 43, 209 (1930); Melland Textilber. 10, 951 (1929).

<sup>26</sup> J. Soc. Dyers Colourists, 34, 74 (1918) и более ранние работы.

<sup>27</sup> Comp. rend. 176, 1402, 1558 (1923); Rev. gén. mat. color. 27, 98 (1923).

<sup>28</sup> См. гл. XXVII.

<sup>29</sup> Goodeve, Kitchener, Trans. Faraday Soc. 34, 570, 902 (1938).



флуоресцируют на волокне или в растворе. Флуоресценция, выцветание и сенсibilизированные красителем фотохимические реакции представляют собой процессы, при которых рассеивается поглощенная световая энергия.

Если поглощенная веществом энергия излучается полностью или частично в виде света, то наблюдается явление люминесценции.<sup>30,31</sup> Свечение фосфора в темноте вызывается химической реакцией (соединением с кислородом) и является примером хемилюминесценции. Люминесценция проявляется в виде флуоресценции, когда поглощенная световая энергия вновь излучается в виде света, обычно с большей длиной волны, чем у источника возбуждения. Так, желтый раствор динатриевой соли Флуоресцина в синем свете обладает ярко-зеленой флуоресценцией. Поскольку возбужденные молекулы обычно возвращаются не к низшему уровню колебаний, соответствующему основному состоянию, а переходят в состояние, характеризующееся более высоким уровнем колебаний, то энергия излучения меньше энергии возбуждения и длина волны флуоресцентного излучения больше, чем длина волны поглощенного или возбуждающего излучения. Так же как колебательная структура спектра поглощения соответствует уровням колебания возбужденного состояния, так и колебательная структура спектра флуоресценции соответствует колебательным уровням основного состояния. Спектры флуоресценции многих соединений (например, полициклических ароматических углеводородов) и их спектры поглощения в длинноволновой части ультрафиолетовой области представляют собой приблизительно зеркальное изображение.<sup>32</sup>

При фосфоресценции световое излучение сохраняется иногда в течение нескольких часов, после того как процесс возбуждения закончился; некоторые из возбужденных молекул возвращаются не к уровню, соответствующему излучению флуоресценции, но переходят в промежуточное метастабильное энергетическое состояние, которое сохраняется значительно дольше, чем нормальное состояние возбуждения.

Интенсивность флуоресценции вещества в растворе увеличивается с концентрацией до определенного предела, при превышении которого падает вследствие вызываемого дезактивации увеличения частоты столкновений между возбужденными и невозбужденными молекулами. Гашение флуоресценции при высоких концентрациях вызывается также димеризацией или полимеризацией. Все три процесса — флуоресценция, дезактивация с переходом в тепловую энергию и фотохимическая реакция могут протекать одновременно. Так, Эозин в растворе сильно флуоресцирует при облучении и в то

же время в результате протекания фотохимической реакции окисляется в бесцветное вещество; квантовая эффективность фотохимического изменения низка, и значительная часть энергии возбуждения теряется вследствие термической дезактивации. Флуоресцирующие красители обычно более светочувствительны и выцветают быстрее, чем нефлуоресцирующие; это вызывается тем, что период существования активированных молекул флуоресцирующих красителей продолжительнее; поэтому у них большая вероятность столкновения с кислородом воздуха.

Многие красители, флуоресцирующие в водных растворах, фосфоресцируют в твердых или стекловидных растворителях, например в глицерине при очень низких температурах; в то время как средняя продолжительность существования в электронно-возбужденном состоянии обычно составляет около  $10^{-8}$  сек., излучение света в метастабильном состоянии продолжается еще несколько секунд после того, как возбуждающее облучение прекратилось. Люис определил это продолжительно существующее электронно-напряженное состояние сложных молекул как триплетное или бирадикальное состояние, в котором два электрона имеют неспаренные спины, так что переход в нормальное синглетное состояние «воспрещается». Прямым измерением парамагнитных свойств Каша<sup>33, 34</sup> установил, что фосфоресцентная форма кислотного флуоресцина является триплетом. Он обратил внимание на большое фотохимическое значение определения метастабильных электронных состояний как триплетных состояний. Отсутствие длительной люминесценции в жидких средах не всегда свидетельствует об отсутствии возбуждения до метастабильного состояния; это состояние может быть только дезактивировано.<sup>34</sup> Метастабильное состояние возбужденных молекул может вызываться и другими причинами. Теренин предполагает, что метастабильное бирадикальное состояние играет значительную роль в фотохимических реакциях. Следы кислорода гасят замедленную флуоресценцию вследствие реакции с бирадикалами. При этом образуется активная форма кислорода. Лабильная окись может быть превращена в перекись с помощью воды или без нее, и краситель может при этом подвергнуться окислительному разложению.

В то время как зависимость между окраской и строением известна довольно хорошо, связь между флуоресценцией органических соединений и их химическим строением установлена еще далеко недостаточно. Для проявления фотолюминесценции требуется поглощение света; существует зависимость между длинами волн поглощенного и излучаемого света (закон Стокса); но характеристика поглощения света данным веществом не определяет его флуоресцентных свойств. Ароматические углеводороды, как правило, флуо-

<sup>30</sup> Pringsheim, Vogel, Luminescence of Liquids and Solids, New York, 1946; Pringsheim, Fluorescence and Phosphorescence, New York, 1949.

<sup>31</sup> Bowen, Fluorescence and Fluorescence-Quenching, Quart. Revs. I, I (1947).

<sup>32</sup> Berenblum, Schoental, JCS 1017 (1946); Schoental, Scott, JCS 1683 (1949); см. также Lewschin, Z. Physik. 72, 368 (1931).

<sup>33</sup> Lewis и сопр., JACS 63, 3005 (1941) и сл.

<sup>34</sup> См. также Kasha, Chem. Revs. 41, 40 (1947); Теренин, Acta Physicochem. 18, 210 (1943).

ресцируют. Многие гетероциклические соединения, например кумарин, ксантен, карбазол, акридин и их производные, флуоресцируют в растворах. Введение галоида или нитрогрупп уменьшает флуоресценцию, а введение аминогруппы увеличивает ее. Вещество может флуоресцировать в недиссоциированном состоянии или только как катион или анион; на этом основано применение флуоресцирующих индикаторов в объемном анализе. На флуоресценцию в значительной степени влияют внешние условия. Твердый рубрен почти не флуоресцирует, но в гексановом растворе он обладает яркой флуоресценцией с квантовым выходом около 100%.<sup>35</sup> Многие красители (например, дифенилметановые, трифенилметановые и азокрасители), слабо или вовсе не флуоресцирующие в воде, спирте или другом жидком растворителе, сильно флуоресцируют при нанесении на хлопок, шерсть или шелк. Один и тот же краситель может флуоресцировать на разных волокнах с различным цветом; флуоресценция Тиофлавина на ацетицеллюлозе — синяя; на вискозе — желтая; на шелке — зеленая.<sup>31</sup>

Применение бесцветных веществ с синей флуоресценцией (например, Бланкофоров, IG) вместо синих пигментов и красителей, как-то Ультрамарина и Ализаринового голубого, для «подсиньки» отбеленных хлопчатобумажных и льняных тканей упоминалось в гл. XX.

### ФОТОТРОПИЯ

Марквальд (1899) определил фототропию<sup>36</sup> как изменение цвета, происходящее в твердом веществе при действии света, причем в темноте исходная окраска медленно восстанавливается. Фототропия наблюдается у многих органических соединений (например, азокрасителей, анилов, семикарбазонов, тиосемикарбазонов),<sup>37</sup> но причины возникновения этого явления до сих пор удовлетворительно не объяснены. По-видимому, во всем случаям фототропии нельзя применить один и тот же механизм.

В гл. XXI описана фототропия некоторых желтых и оранжевых азокрасителей на ацетицеллюлозе и изложено мнение Мехеля и Штауффера, согласно которому фототропия вызывается *транс-цис* изомерией. В соответствии со взглядами Мехеля и Штауффера, Найт<sup>38</sup> наблюдал, что производные аминоазобензола, полученные сочетанием диазотированного *o*- или *n*-нитроанилинов с анилином или *N*-алкиланилином, нефототропны, и он предположил, что это

<sup>35</sup> Bowen, Coates, JCS 105 (1947).

<sup>36</sup> По вопросу о фототропии растворов или окрашенного текстиля, см. J. Optical Soc. Am. 32, 282 (1942); см. также ссылку<sup>2</sup>.

<sup>37</sup> Примером фототропных неорганических соединений являются дитиотриртутные соли ( $2\text{HgS}$ ,  $\text{HgX}_2$ ), которые диссоциируют на свету с образованием  $\text{HgS}$  и  $\text{HgX}_2$ ; в темноте система теряет лучистую энергию и образуется первоначальное соединение; RaO и др., Nature 124, 303 (1929); J. Phys. Chem. 32, 1354 (1928).

<sup>38</sup> J. Soc. Dyers Colourists 66, 175 (1950).

свойство может быть связано со стабилизацией хиноидных резонансных структур, так как аналогичные красители из *m*-нитроанилина фототропны. Если стабильная *транс*-форма азобензола экспонируется на свету, то большая часть ее переходит в *цис*-форму, которая может быть выделена и охарактеризована (см. главу XI). Это не происходит с амино- и оксисоединениями вследствие тенденции их *цис*-формы переходить в *транс*-форму. Однако стереохимия азокрасителей не очень тщательно изучена, и зависимость фототропии азокрасителей на ацетатном шелке от *транс-цис* изомерии не доказана окончательно.

Ниже приведены примеры, иллюстрирующие различия в природе явления, которое описано под общим названием фототропия.<sup>39</sup> Изучая 28 анилов 5-бромсалицилового альдегида, Брюстер и Миллэм нашли, что 22 из них термотропны и лишь 3 — фототропны.<sup>39a</sup> Сенье и Шеферд наблюдали фототропные изменения у большого числа анилов, гидразонов и фульгидов и приписывали их изменениям в степени агрегации.<sup>39b</sup> Семикарбазоны халконов обладают «фотохимической изомерией», и халконы полимеризуются под действием света; эти изменения сложные и лишь частично обратимы.<sup>39c</sup> Семикарбазон коричневого альдегида обладает «обратной фототропией»; после экспозиции на рассеянном солнечном свете в течение нескольких часов и последующего помещения в темноту возникает желтая окраска, не исчезающая, когда вещество снова выставляется на свет.<sup>39d</sup> Георгиу<sup>39a</sup> нашел, что семикарбазоны кетонов типа  $\text{RCH}=\text{CHCOR}'$ , полученные при щелочной конденсации метилкетон с ароматическими альдегидами, фототропны, в противоположность семикарбазонам кетонов  $\text{RCH}=\text{CRCOCH}_3$ , полученным при кислотной конденсации. Он предположил, что фототропия объясняется смещением  $\pi$ -электронов, и изменения, нарушающие цепь конъюгации в молекуле, уменьшают или устраняют это явление; заместители в бензольном ряду, способные к резонансу, благоприятствуют фототропии; состояние окрашенной молекулы — это промежуточное состояние, являющееся результатом суперпозиции ряда предельных структур. Согласно Матеи, кетоны, образующие нефототропные семикарбазоны, переходят не в фенилгидразоны, а в производные пиразолина, и поэтому фототропные семикарбазоны и гидразоны имеют *транс*-форму в отношении  $\text{C}=\text{N}$  связи.<sup>39e</sup> Бесцветный раствор бензилиденбромпириновинной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CBrCOCOON}$  в бензоле становится желтым на рассеянном свете, а при освещении тонкого слоя этого раствора на солнечном свете окраска пропадает; желтое промежуточное соединение, по-видимому, представляет собой геометрический изомер исходной кислоты, а бесцветное веще-

<sup>39</sup> Различные примеры фототропии см. а) JACS 55, 763 (1933); б) JCS 95, 441, 1943 (1909); в) Stobbe и сопр., J. prakt. Chem. 123, 1 (1929) и др. статьи; г) Heilbron, Hudson, Huish, JCS 123, 2273 (1923); д) Bull. soc. chim. 1, 97 (1934); 53, 1441 (1933); Rev. Stint „V Adamachi“ 32, 255 (1946); е) Ann. sci. univ. Jassy 1, 29, 17 (1943);

ство, образующееся при экспозиции на солнечном свете, является ее димером.<sup>39ж</sup> Первичное фототропное изменение может сопровождаться или за ним могут следовать необратимые химические изменения; так Сингх и Бхадури<sup>39з</sup> наблюдали, что бесцветный раствор  $\alpha$ -нафтиламинкамфоры в хлороформе становится зеленым при экспозиции на солнечном свете; одновременно происходит фотохимическое окисление в  $\alpha$ -нафтилиминокамфору. Было высказано предположение, что фототропное изменение сопровождается реакцией с хлороформом, приводящей к образованию трифенилметанового красителя. Это объяснение основано на аналогии с изменением цвета фототропных трифенилметановых красителей.<sup>39и</sup> Фототропное изменение фенилиминокамфоры рассматривается не как следствие полимеризации и деполимеризации, так как при этом не наблюдается изменения в магнитной восприимчивости.<sup>39к</sup> Батнагар, Капур и Хашми изучали магнитные свойства фототропных соединений и пришли к заключению, что циннамилденмалоновая кислота претерпевает полимеризацию, а *o*-нитробензальдегид изомеризацию.<sup>39л</sup> Ацетанилид *n*-дисульфоксида фототропен только в присутствии около 0,1% соответствующего дисульфида; это наблюдение указывает на возможность восстановления в качестве процесса, предшествующего фототропным изменениям.<sup>39м</sup>

Наблюдение, что некоторые фототропные изменения инициируются или ускоряются кислородом, указывает на возможную связь между фототропией и более общим необратимым явлением выцветания. Так, бесцветный фенилгидразон бензальдегида подвержен фототропным изменениям и окрашивается в оранжево-желтый, а затем в красный цвет лишь в присутствии кислорода.<sup>40</sup> Изменения в цвете сопровождаются образованием  $(C_6H_5CH=N-NC_6H_5)_2$ , бензальдегида и бензойной кислоты. Фототропия диацетильных производных 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты и их солей ускоряется кислородом.<sup>40</sup>

## СТРОЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ И СВЕТОПРОЧНОСТЬ

Фотохимия простых органических соединений (например, альдегидов, кетонов, насыщенных и ненасыщенных жирных кислот) многократно изучалась; были выделены продукты фотореакций и доказано образование свободных радикалов; изучалась кинетика реакций и определялся квантовый выход. При изучении красителей относительно сложного строения лишь в очень незначительном числе случаев удалось выделить и идентифицировать продукты фотореакций. Трудности заключались в том, что фотохимические изменения

красителей протекают очень медленно и квантовые выходы их очень малы. Даже если удастся выделить продукты разложения, бывает трудно отличить первичные или фотохимические изменения от последующих термических и других реакций, а также сформулировать механизм, по которому образуются конечные продукты разложения.

Первые попытки связать химическое строение красителей и их светопрочность были сделаны, по-видимому, Гебгардом.<sup>41</sup> Он нашел, что окси- и аминогруппы ускоряют выцветание, а алкилирование аминогрупп ускоряет его еще больше. Атомы хлора и брома, сульфо- и карбоксильная группы замедляют выцветание; последняя особенно сильно. Имеет значение также и положение заместителя. Изучая ализариновые красители, Гебгард нашел, что светопрочность зависит от числа, природы и положения заместителей; кроме окси- и аминогрупп, тиоловые группы и хинолиновое ядро усиливают выцветание, в то время как нитрогруппа ослабляет его. Из имеющихся в настоящее время многочисленных данных следует, что выцветание красителей представляет собой сложное явление и не может быть вызвано постоянным влиянием определенных групп. Так, в рядах индигоидов и антрахиноновых кубовых красителей галонирование обычно повышает светопрочность, но в некоторых случаях, как среди этих, так и других классов красителей, галонид может не оказывать влияния или даже снижать светопрочность. Наличие сульфогруппы часто благоприятствует светопрочности, но существенным исключением является высокая светопрочность окрасок азотными красителями по сравнению с прямыми красителями для хлопка.

**Нитрокрасители.** По-видимому, нитрокрасители выцветают вследствие восстановления до азокси- и азосоединений<sup>42</sup> и, наконец, до первичных аминов. Нафтоловый желтый выцветает вследствие фотовосстановления в 2-нитро-4-амино-1-нафтол-7-сульфокислоту.<sup>43</sup> Фотохимическая реакция превращения 1-нитронафталин-8-сульфокислоты в водном растворе в 1'-нитро-1-амино-2-окси-8,8'-динафтилсульфон<sup>44</sup> может повлиять на отношение к свету красителей с нитро- и сульфогруппами в молекуле.

**Азокрасители.** Светопрочность азокрасителей колеблется в больших пределах, чем светопрочность красителей других групп. Этого и надо было ожидать, так как азокрасители представляют собой очень многочисленный класс, включающий типы, отличающиеся количеством азогрупп, характером циклических систем, объединяемых азогруппами, числом и природой ауксохромов. Светопрочность азокрасителей разных типов и структурные факторы, содействующие

<sup>39</sup> (продолжение) ж) Reimer, JACS 58, 1108 (1936) и более ранние работы; з) Trans. Faraday Soc. 27, 478 (1931); JACS 43, 333 (1921); и) Lifschitz, Ber. 52, 1919 (1919); к) Singh, Dutt, J. Indian Chem. Soc. 19, 130 (1942); л) J. Indian Chem. Soc. 15, 573 (1938); м) Child, Smiles, JACS 2696 (1926).

<sup>40</sup> Stobbe и сотр., Ber. 46, 1226, 2887 (1913).

<sup>41</sup> Gebhard, J. Soc. Dyers Colourists 25, 305 (1909).

<sup>42</sup> Mounier, Tiba 9, 5, 121, 237, 353, 469, 585 (1931).

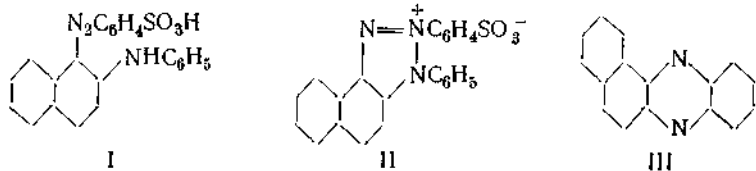
<sup>43</sup> Hodgson, Smith, J. Soc. Chem. Ind. 56, 108T (1937).

<sup>44</sup> Козлов, Ворожцов, ЖОХ, 7, 1610 (1937).

<sup>45</sup> См. также гл. XII—XXII.

щие повышению светопрочности, обсуждались в гл. XI.<sup>45</sup> Наличие в молекуле красителя первичных аминогрупп обуславливает низкую светопрочность, а ацилирование (в особенности хлорированными кислотами) повышает светопрочность. Для повышения светопрочности красителя в его молекулу могут быть введены особые группы, например  $-\text{SO}_2\text{R}$ ,  $-\text{SO}_2\text{NR}_2$ ,  $\text{OSO}_2\text{R}$ ,  $\text{CF}_3$  и алкоксильные группы. Такие азосоставляющие, как фенил-пери-кислота,  $\gamma$ -кислота (при кислотном сочтении) и 5-пиразолоны, часто дают красители для шерсти хорошей светопрочности. Среди прямых красителей для хлопка, как правило, желтые и оранжевые красители обладают более высокой светопрочностью, чем синие и зеленые. Прямые красители для хлопка бензидинового ряда обычно не прочны к свету. Среди желтых, оранжевых и коричневых сгильбеновых красителей, красных, фиолетовых, синих и зеленых дисазо- и трисазокрасителей типа  $(\text{A} \rightarrow \text{M}^1 \rightarrow \text{M}^2 \rightarrow \text{E})$ , где E — J-кислота или ее N-замещенное производное, имеются красители хорошей прочности (5—6 и даже 7 для некоторых стильбеновых красителей). Азондные красители, производные азотолов ряда нафтола AS, обычно обладают более высокой светопрочностью, чем прямые красители для хлопка. Средняя светопрочность комбинаций нерастворимых азокрасителей, применяемых в промышленности, около 5, а у многих достигает 6—7.<sup>46</sup> У некоторых простых азокрасителей можно установить определенную зависимость между положением заместителя в ядре и их прочностью к свету и стирке; производные  $\beta$ -нафтола прочнее их аналогов, полученных из  $\alpha$ -нафтола; из трех изомерных сульфокислот производных анилина органиловая дает более прочные азокрасители.<sup>47</sup>

1-*n*-Сульфобензолазо-2-*N*-фениламинонафталин (I) на хлопке или в растворе, будучи экспонирован на свету, дает триазолиевые соли (II) и нафтафеназин (III) с 44 и 16% -ным выходом.<sup>48</sup> Триазолиевая соль II представляет собой первичный продукт окисления, который образуется из красителя I и восстановлением может быть снова превращена в краситель I. Нафтафеназин III, возможно, образуется из триазолиевой соли II при дальнейшем действии света. Эти превращения протекают также и в отсутствие кислорода (хотя и значительно медленнее), так что окислителем должен служить сам краситель. Азокрасители из *N*-алкил- $\beta$ -нафтиламинов значительно более стабильны и не так легко превращаются в соли триазолия.



<sup>46</sup> См. также Pinte, Millet, Bull. Inst. textile France, № 9, 29 (1949).

<sup>47</sup> Brode, Griffith, Ohio Agr. Expt. Sta. Bull. № 565 (1936).

<sup>48</sup> Krollpfeiffer, Muhlhausen, Wolf, Ann. 508, 39 (1933).

Выцветание азокрасителей представляет собой окислительный процесс. Фотохимическое окисление целлюлозы сопровождается выделением углекислоты; при облучении хлопка, окрашенного простыми азокрасителями, выделяется больше углекислоты, чем из неокрашенного хлопка.<sup>25, 42</sup> Галлер и Цирш наблюдали, что при облучении светом дуговой лампы хлопка, окрашенного азокрасителями, полученными из  $\beta$ -нафтола, образуется 1,2-нафтохинон, фталевая и фталоновая кислоты. Окисление таких азокрасителей в водном растворе перекисью водорода или другими окислителями разрушает связь  $\text{N}=\text{N}$ ; изменение цвета облученных окрашенных образцов указывает на подобное же расщепление красителя на волокне.<sup>25, 49</sup> Если миткаль, окрашенный Хлоразолевым небесно-голубым и другими прямыми азокрасителями, экспонируется на солнечном свету, то полное разрушение красителя происходит значительно раньше, чем начнет проявляться заметное восстановительное действие целлюлозы; выцветание, по-видимому, не является результатом восстанавливающего действия целлюлозы под влиянием света.<sup>50</sup> Для полного выяснения этого вопроса необходимо дальнейшее исследование, в том числе определение содержания карбоксильных групп в целлюлозе после облучения. Этертон и Сельцер нашли, что степень разложения ряда красителей (анилин или замещенный анилин  $\rightarrow \alpha$ -нафтиламин) в ацетилцеллюлозной пленке при облучении дуговой лампой представляет собой величину, обратную величине константы диссоциации соответствующих замещенных бензойных кислот. Принимая, что начальной стадией реакции выцветания является образование азоксисоединения и что правило Гаммета, определяющее влияние *m*- и *p*-замещения у производных бензола на скорость реакции, может быть приложимо к фотохимическим процессам, они объясняли наблюдаемую зависимость на основе электрофильного характера заместителей.<sup>5</sup>

Блейсделл недавно наблюдал восстановление азогруппы при облучении в присутствии донора водорода. При действии света на растворы азобензола в изопропиловом спирте и изоктане происходит присоединение водорода, отщепляющегося от молекулы растворителя; при этом образуется гидразобензол, а затем анилин. В присутствии кислорода происходит фотохимическое окисление растворителя.<sup>5</sup>

Прочность многих азокрасителей понижается при последующей их обработке на волокне солями меди. Медные комплексы красителей могут быть получены и как таковые; некоторые прямые красители для хлопка этого типа обладают превосходной светопрочностью;<sup>51</sup> для повышения светопрочности прямых красителей на

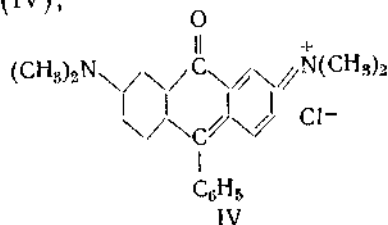
<sup>49</sup> Desai, Giles, Symposium on Photochemistry in relation to textiles, J. Soc. Dyers Colourists, 65, 585 (1949).

<sup>50</sup> Hibbert, J. Soc. Dyers Colourists, 43, 292 (1927); Cp. Harrison, J. Soc. Dyers Colourists, 30, 206 (1914).

<sup>51</sup> См. гл. XIII и XVII.

хлопке предложены динатриевая соль фенолового эфира динатрий-фосфата и аналогичные арильные производные фосфорных кислот.<sup>52</sup>

**Основные красители.** Основные красители, как правило, очень непрочны к свету; в большинстве случаев светопрочность самая низкая (I) и лишь для немногих красителей 1—2. По-видимому, причиной светочувствительности является наличие в молекуле этих красителей аммониевых, оксониевых и сульфониновых групп, которые сообщают им основные красящие свойства. Поскольку эти группы всегда присутствуют в молекуле основных красителей, выцветание их под действием света может быть лишь незначительно уменьшено путем изменения других частей молекулы красителя. Кислотные и кубовые красители, производные антрахинона и антрона, обычно имеют хорошую светопрочность; красители, производные антрона (IV),



окрашивают шерсть, шелк и протравленный танином хлопок в яркие зеленые цвета, прочные к кислотам, щелочам, стирке, но непрочные к свету, хотя и несколько более прочные в этом отношении, чем Малахитовый зеленый.<sup>53</sup> Если в молекулу основных трифенилметановых красителей ввести сульфогруппы, то образуются кислотные красители, которые на шерсти и шелке дают окраски с более высокой светопрочностью, чем основные красители на хлопке, протравленном танином. Разница обычно не велика, но некоторые кислотные триарилметановые красители (например, производные индола и красители с *n*-алкоксанилиногруппами в молекуле) обладают хорошей светопрочностью. Среди родаминов, являющихся производными трифенилметана и ксантена, красители типа Кислотного прочно-фиолетового ARR (сульфо-кислоты *N*-фенилродаминов) обладают светопрочностью 5. Красители Прочно-синие для шерсти, относящиеся к азиновой группе, имеют светопрочность 4—5. В то время как основные оксазиновые красители обычно очень непрочны к свету, прямые красители для хлопка диоксазинового ряда обладают отличной светопрочностью (6—7).

Если краситель с отличной светопрочностью, содержащий в молекуле атом трехвалентного азота, перевести в четвертичную аммониевую соль, то светопрочность его неизменно падает. Обработка прямых красителей на хлопке аммониевыми солями с жирными це-

пями для улучшения прочности к стирке, как правило, снижает светопрочность; было показано, что снижение обусловлено не наличием жирных групп, а образованием аммониевой соли из катиона реактива и аниона красителя. Катионоидные смягчители оказывают такое же влияние; было высказано предположение, что смягчение окрашенных текстильных изделий предпочтительнее проводить анионоидными реагентами, например щелочными солями сложных амидов, образующихся при конденсации жирных кислот с полиэтиленполиаминами или щелочными солями продуктов, полученных при нагревании таких амидов с мочевиной.<sup>54</sup>

Многие катионоидные красители являются окислителями и в возбужденном под действием света состоянии обладают количеством энергии, достаточным для того, чтобы вызвать различные процессы окисления, например окисление ионов двухвалентного железа в ионы трехвалентного.<sup>55</sup> Если облучать раствор смеси Метиленового голубого и сульфата двухвалентного железа, то образуется лейкосоединение красителя; реакция обратима, и в темноте соль трехвалентного железа регенерирует Метиленовый голубой.<sup>56</sup> Выцветание такого красителя может вызываться самоокислением или окислением под действием перекиси водорода, образующейся при фотохимическом самоокислении воды (см. ниже).

При действии света на основные красители в отсутствие воздуха или другого окислителя образуются лейкосоединения.<sup>57</sup> При действии света и воздуха оксалаты Малахитового зеленого и Кристаллического фиолетового превращаются в *n*-диметиламинобензофенон и кетон Михлера, соответственно.<sup>27,57</sup> Добавление перекиси водорода к водному раствору красителя значительно ускоряет реакцию. Изучая кинетику этой реакции для некоторых трифенилметановых красителей, Вайдиа, Дезай и Кандерия<sup>58</sup> нашли, что степень изменения в общем пропорциональна времени экспозиции, в то время как степень разложения нитро- и азокрасителей пропорциональна квадратному корню из времени экспозиции с учетом значительного периода индукции. Одинаковая степень фотохимического изменения была достигнута поглощением световой энергии растворами Яркого зеленого в трех основных областях поглощения (6450—5700 Å; 4400—4180 Å; 3220—3100 Å), причем количество поглощаемой энергии выражалось отношением 1,5 : 1 : 1, так что если принять, что реакция является реакцией первого порядка, то квантовый выход в области первой полосы поглощения примерно на 33% меньше, чем в сине-фиолетовой и ультрафиолетовой областях. Для процесса выцветания трех из четырех изученных трифенилметановых красите-

<sup>54</sup> McLeod, Am. Dyestuff Repr. 37, 33 (1918); ам. пат. 2344259—60.

<sup>55</sup> Rabinovitch, Photosynthesis, t. I, New York, 1945.

<sup>56</sup> Weiss, Nature 136, 794 (1935); 138, 80 (1935); Trans. Faraday Soc. 35, 48 (1939).

<sup>57</sup> Iwamoto, Bull. chem. Soc. Japan 10, 420 (1935).

<sup>58</sup> Частное сообщение.

<sup>52</sup> Ciba, англ. пат. 513575.

<sup>53</sup> Jones, Mason, JCS 1813 (1934).

лей (Фуксин, Метилловый фиолетовый, Ярко зеленый) характерен очень низкий квантовый выход (5—11 молекул на миллион квант поглощенной световой энергии); для Метиллового зеленого, катион которого имеет два положительных заряда, величина выше (52—59). С повышением концентрации водного раствора выход понижается, по-видимому, вследствие дезактивации в результате столкновения молекул, что является также причиной гашения флуоресценции растворов Эозина и других флуоресцирующих красителей при увеличении концентрации выше определенного предела.

Интересным примером демегилирования является действие ультрафиолетовых лучей на раствор Кристаллического фиолетового, когда наряду с бесцветными соединениями, получающимися в результате более глубокого разложения, образуется Фуксин.<sup>59</sup>

Лейкооснования трифенилметановых красителей (например, Малахитового зеленого и Кристаллического фиолетового) исключительно чувствительны к свету; они превращаются в окрашенные хиноидные соединения. Применение этих красителей в актинометрии основано на свойствах лейкоцианидов, бесцветных в темноте, окрашиваясь при облучении в результате фотоионизации.<sup>60</sup>

В то время как таннино-сурьмяные лаки основных красителей обладают низкой светопрочностью, лаки с фосфорновольфрамовой, фосфорномолибденовой и, особенно, фосфорномолибденовольфрамовой кислотами обладают значительно улучшенной светопрочностью и являются ценными пигментами.<sup>53</sup> Светопрочность основных красителей, нанесенных на протравленный таннином и сурьмой хлопок, можно значительно повысить (с 1—2 до 3—5) последующей обработкой фосфорномолибденовольфрамовой кислотой (например, Ауксанин В фирмы IG). Светопрочность Астрафлосина FF может быть повышена такой обработкой с 1 до 5—6. Светопрочность лаков трифенилметановых красителей с молибденовой и другими комплексными неорганическими кислотами повышается до определенного максимума, пропорционально количеству кислоты, абсорбированной лаком сверх количества, необходимого для образования соли.<sup>61</sup> Этот эффект был приписан наличию кислоты, абсорбированной на поверхности частиц лака красителя; обесцвечивание лака красителя в результате поглощения света предотвращается экранирующим действием неорганического вещества. Наконец, повышенная стабильность в отношении света может частично объясняться специфическими свойствами самого лака красителя, химически отличного от исходного основного красителя. Банкрофт и Аккерман предполагают, что более высокая светопрочность достигается за счет уменьшения уровня химической энергии до предела, зависящего от сродства красителя к субстрату.<sup>17</sup>

Если в положение 7 или 8 1-нитрозо-2-нафтола ввести триметиламмониевую или аналогичную ей группу, то полученные соединения с солями железа образуют комплексные зеленые красители; они являются основными красителями, дающими на протравленном таннином хлопке окраски, очень прочные к свету.<sup>62</sup>

Так как общепризнано, что химическое действие света зависит от количества поглощенных квант и, следовательно, от частоты света, Рейн пытался связать повышение светопрочности основных красителей при их превращении в фосфорвольфраматы и подобное же поведение азокрасителей, превращенных в медные комплексы, с понижением интенсивности поглощения света.<sup>63</sup>

**Индигоиды.** Индиго и его галоидированные производные обладают отличной светопрочностью на шерсти (8). Светопрочность многих индигоидных и тиоиндигоидных красителей на протеиновом волокне достигает 6—8 баллов. На хлопке же индиго и другие индигоидные красители обычно имеют светопрочность только порядка 3—4; лишь некоторые пурпурные и розовые тиоиндигоидные красители имеют более высокую светопрочность (5—6). Если экспонировать хлопок, окрашенный индиго, то происходит медленное выцветание и под конец окраска становится желтой; в этой стадии происходит ускоренное фотохимическое окисление целлюлозы.<sup>64</sup> Из продуктов фотохимического разложения индиго был выделен изатин.<sup>50</sup> Это один из немногих случаев, когда при выцветании красителя образуется продукт разложения, который поддается выделению. Из Циба синего 2В, нанесенного на хлопок, удалось выделить дибромизатин<sup>65</sup> с выходом около 3%.

Когда галоидированное индиго в щелочно-гидросульфитном растворе экспонируется на солнечном свете в запаянной трубке,<sup>66</sup> образуется белое индиго и затем индиго. Эта реакция является примером дегалоидирования, вызываемого действием света, которое наблюдается не только среди индигоидных красителей. Материал, окрашенный галоидированными красителями как антрахинонового, так и индигоидного ряда, обесцвечивается, если после пропитки раствором куба, но до окисления, экспонировать его на солнечном свете; этот эффект объясняется дегалоидированием.<sup>67</sup> Если 1- и 2-хлорантрахиноны восстанавливать в щелочном растворе до антрагидрохинонов и экспонировать на свету, то они дегалоидируются.<sup>68</sup>

**Производные антрахинона.** Сульфокислоты производных аминоантрахинонов, применяющиеся в качестве красителей для шерсти, и антрахиноновые кубовые красители для хлопка являются самыми

<sup>62</sup> Geigy, англ. пат. 305648.

<sup>63</sup> Z. angew. Chem. 47, 159 (1934).

<sup>64</sup> Haller и сооп., Melland Textilber. 9, 415 (1928).

<sup>65</sup> Schofield, Hibbert, Patel, J. Soc. Dyers Colourists 44, 236 (1928).

<sup>66</sup> van Alphen, Rec. trav. chim. 63, 95 (1944).

<sup>67</sup> Weber, Am. Dyestuff Repr. 22, 157 (1933).

<sup>68</sup> Goldstein, Gardner, JACS 56, 2130 (1934).

<sup>59</sup> Henriquez, Rec. trav. chim. 52, 991 (1933).

<sup>60</sup> Lifschitz, Ber. 52, 1919 (1919) и сл.; Harris и сооп., JACS 57, 1151 (1935).

<sup>61</sup> Neergaard, Kemisk 21, 77 (1940); Ingeniøren 50, № 73, K81; № 86, K115, 51; № 4, K1 (1942).



прочными синтетическими красителями. Обычно светопрочность кислотных антрахиноновых красителей 6—7, а кубовых 6—8. Аминоантрахиноны и их производные, применяющиеся в качестве дисперсных красителей для ацетилцеллюлозы, несколько менее светопрочны. Раньше уже упоминалось, что многие кубовые красители значительно менее прочны к свету на нейлоне, чем на хлопке. Блэйсделл полагает, что это различие в основном объясняется тем, что на хлопчатобумажном волокне красители находятся в виде относительно крупных кристаллов, в то время как в более плотном гидрофобном нейлоновом волокне рост кристаллов значительно замедляется.<sup>5</sup>

**Сернистые красители.** Их светопрочность колеблется от 3—4 для желтых и коричневых, до 5—6 для синих и зеленых и 7 для черных красителей. Прочность желтых и коричневых красителей может быть значительно повышена последующей обработкой медными (и в меньшей степени хромовыми) солями. При этом, по-видимому, образуются металлические комплексы, но в отличие от координационных комплексов азокрасителей, которые хорошо охарактеризованы и были приготовлены как таковые для последующего применения в крашении, продукты воздействия медных и хромовых солей на сернистые красители не исследованы.

**Светопрочность пигментов.** Выцветание пигментов, применяемых в красках, лаках и других декоративных покрытиях, в некоторых отношениях еще труднее исследовать и объяснить, чем выцветание окрашенных тканей, поскольку пигменты употребляются совместно с большим количеством различных материалов (наполнители, связующие вещества и др.).

Все же удалось установить некоторую зависимость между химическим строением органических пигментов и их светопрочностью.<sup>69</sup> Самой высокой прочностью обладают фталоцианины и другие металлсодержащие комплексы. Особенно способствуют повышению светопрочности железо и медь. Соединения выцветающих кислотных и основных трифенилметановых красителей с комплексными кислотами фосфора, молибдена и вольфрама представляют собой лаки отличной светопрочности. Превращение азокрасителей в бариевые и кальциевые лаки улучшает их светопрочность.<sup>70</sup> Нерастворимые титановые производные, в особенности полученные из глицерохлорида титана, превосходят по светопрочности соответствующие бариевые производные сульфированных кислотных красителей; они отличаются также большей красящей способностью и более тонкой структурой.<sup>71</sup> При исследовании азокрасителей, близких друг другу, найдено, что атомы хлора и нитрогруппы повышают светопрочность.

Азидные пигменты из анилидов 2-окси-3-нафтойной кислоты обладают лучшей светопрочностью, чем их аналоги, полученные из β-нафтола.<sup>72</sup>

### РАЗРУШЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ОКРАШЕННОЙ НЕКОТОРЫМИ ЖЕЛТЫМИ И ОРАНЖЕВЫМИ КУБОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Уже давно известно фотосенсибилизирующее действие пигментов и красителей некоторых классов, например хлорофилла и цианинов; это технически ценное свойство используется в фотографических процессах.<sup>73</sup> Неприятной особенностью некоторых красителей является их способность ускорять химические процессы, индуцированные действием света, если это проявляется на волокне. Такое ускоренное разрушение целлюлозы наблюдается под действием ряда красителей (например, Аурамина и других основных красителей, некоторых сернистых и азидных красителей).<sup>25</sup> Особое внимание в этом отношении привлекли антрахиноновые кубовые красители вследствие их высокой прочности к свету.

**Примеры активных кубовых красителей.** Если целлюлоза экспонируется на свету,<sup>74</sup> то разрушение ее происходит постепенно. Происходящие изменения можно проследить, наблюдая за потерей прочности на разрыв и повышением, а) восстанавливающей способности (медное число), б) вязкости медноаммиачных растворов, в) растворимости в щелочах и г) поглощения Метиленового голубого. После продолжительной экспозиции волокно становится совершенно хрупким и легко рассыпается в порошок. Образование оксидцеллюлозы и гуминовых веществ сопровождается выделением окиси и двуокиси углерода. Фотохимическое «ослабление» целлюлозы ускоряется, если она окрашена некоторыми красителями, в особенности желтыми и оранжевыми кубовыми красителями антрахинонового ряда.<sup>75-77</sup> Такое каталитическое действие является серьезным недостатком, и красители, удовлетворительные в других отношениях, в том числе и по светопрочности, не пригодны для крашения и печатания таких изделий, как занавеси, подвергаемые облучению прямым солнечным светом в течение очень долгого времени. Двумя примерами таких сильно ослабляющих волокно красителей из числа продажных кубовых красителей может служить Индантеновый желтый FFRK и Индантеновый золотисто-желтый GK; они очень светопрочны (6—7); первый обладает отличной прочностью ко всем прочим воздействиям, в то время как второй имеет недостаточную прочность лишь к кипячению со щелочью. Цибаноновый оранжевый R, который был исключен из ассортимента из-за ослабля-

<sup>72</sup> Walker, J. Oil a. Colour Chemists' Assoc. 30, 91 (1947).

<sup>73</sup> См. гл. XXXVIII.

<sup>74</sup> Обзор см. Appleby, Am. Dyestuff Repr. 38, 149 (1949).

<sup>75</sup> Haller, Mellind Textilber. 5, 541 (1924).

<sup>76</sup> Scholefield, Patel, J. Soc. Dyers Colourists 44, 268 (1928).

<sup>77</sup> Обзор см. Turner, J. Soc. Dyers Colourists 63, 372 (1947).

<sup>69</sup> Mackenzie-Richards, J. Oil a. Colour Chemists' Assoc. 22, 262 (1939).

<sup>70</sup> C. D. Allen, Red Organic Pigments в книге Mattiello Protective and Decorative Coatings, т. II, New York 1942.

<sup>71</sup> Hancock, Stevens, J. Oil a. Colour Chemists' Assoc. 24, 293 (1941).

щего действия, оказываемого на волокно, имеет светопрочность 6—7. Обычно, однако, заметное разрушение самой целлюлозы сопровождается выцветанием красителя. То, что хорошо известные антрахиноновые красители ослабляют прочность целлюлозы, явилось поразительным открытием для хлопчатобумажной промышленности, которая широко применяет кубовые красители как класс для крашения в исключительно прочные цвета, особенно прочные к свету. Поэтому практическая сторона этого явления была широко изучена как производителями, так и потребителями красителей,<sup>78, 79</sup> в результате чего были отобраны «безопасные» красители в отличие от «опасных» красителей и от находящихся на пределе между ними. К красителям последней категории относятся с осторожностью и они применяются лишь для материалов, не подвергающихся продолжительной экспозиции на свету. Наиболее сильно ослабляющим действием обладают желтые и оранжевые красители, поглощающие точно в области 3600—4000 Å; красные, коричневые, фиолетовые и темно-красные (бордо) красители менее активны; синие, зеленые и черные красители совсем не активны в отношении ослабления ткани при экспозиции на свету. Были сделаны попытки, хотя и на основе недостаточных данных, связать «степень разрушающего действия с полнотой поглощения света» в области спектра 3600—4000 Å.<sup>80</sup> Не все желтые и оранжевые антрахиноновые красители действуют ослабляюще на волокно; следовательно, в этом отношении решающую роль играют не цвет красителя, а какие-то другие его свойства. Изучая поведение большого числа кубовых красителей, Ландольт<sup>81</sup> нашел, что 75% желтых и оранжевых красителей, 50% алых и красных и 30% фиолетовых ускоряют разрушение целлюлозы под действием света, но ни один из синих и зеленых красителей не обладает такой способностью. Однако желтые и оранжевые красители оказывают значительно более сильное действие, чем алые, красные и фиолетовые красители. Если волокно окрашено смесью активного и неактивного красителей, то действие света на окрашенную целлюлозу зависит от степени активности первого и от светопрочности второго красителя. Найдено, что светопрочный прямой краситель для хлопка, Хлорантин светло-голубой 4GL, уменьшает разрушение целлюлозы.<sup>82</sup> Светопрочность второго красителя (например, синего кубового красителя) может быть значительно снижена. Так, два красителя: активный Антра желтый GC (Каледоновый желтый 5G) и неактивный Циба синий 2B имеют хорошую светопрочность (около 5). Однако, если хлопок окрашен смесью этих красителей и экспонирован на свету, то синий краситель быстро выцветает и

полностью разрушается. Продукт разрушения желтого цвета, так что первоначальная зеленая окраска смеси превращается в желтую; после того как весь синий краситель разрушен, энергия активированным светом молекул Антра желтого направляется на служащую субстратом целлюлозу, которая подвергается окислению.<sup>75</sup> Цибаноновый оранжевый R промотирует быстрое разложение Прямого небесно-голубого в тех случаях, когда окрашивают смесью этих красителей.<sup>82</sup> Очень активный Гидроновый желтый NF (Индантеновый желтый GF) разрушает в смешанной ткани хлопок — вискоза не только хлопчатобумажную основу, но и часть вискозного утка, окрашенного синим кубовым красителем, находящимся в тесном контакте с ослабленной основой.<sup>83</sup> Ландольт составил список безопасных красителей и показал, что в тщательно подобранных смесях могут применяться даже опасные красители. Активные желтые кубовые красители оказывают разрушающее действие в смесях с прочными синими красителями лишь в тех случаях, когда содержание желтого красителя превышает определенный минимум.<sup>84</sup> В связи с этим интересно отметить, что высокая светопрочность наблюдалась у желтовато-зеленых окрасок, полученных смешением диметоксибензантрацена (Каледоновый нефритово-зеленый) и высокоактивного Индантенового желтого 3GF.<sup>85</sup> Помимо ранее упомянутых красителей опасными являются Цибаноновый желтый R, Индантеновый желтый 5GK и Индантеновый золотисто-оранжевый G. В настоящее время имеются желтые и оранжевые кубовые красители, не разрушающие волокна; однако некоторые из активных красителей продолжают применяться в ситцепечатании ввиду их особой пригодности для печатного процесса.

**Факторы, способствующие ослабляющему действию под влиянием света.** Хлопок и вискоза почти одинаково ослабляются определенными кубовыми красителями, обладающими фотохимической активностью, хотя данные об их стойкости и пригодности для окраски оконных занавесей носят противоречивый характер.<sup>78</sup> Шелк еще сильнее разрушается, чем хлопок; шерсть наиболее устойчива и практически никогда не разрушается.<sup>81</sup> Относительная восприимчивость различных волокон к фотохимическому ослаблению под действием кубовых красителей изменяется параллельно их отношению к свету. Активность одного и того же красителя на хлопке, вискозе, шелке и нейлоне зависит от влажности воздуха; в воздухе, насыщенном влагой, волокна располагаются в следующий ряд по убывающей интенсивности разрушения: шелк, нейлон, хлопок, вискоза.<sup>86</sup> Многие красители, усиливающие фотохимическое разрушение нейлона, наименее прочны к свету на этом волокне.<sup>87</sup>

<sup>78</sup> Whittaker, J. Soc. Dyers Colourists 49, 9 (1933); 51, 117 (1935); J. Soc. Chem. Ind. 52, 140T (1933).

<sup>79</sup> См. также Fox, J. Soc. Dyers Colourists 65, 528 (1949).

<sup>80</sup> Schofield, Goodyear, Melland Textilber. 10, 867 (1929).

<sup>81</sup> Melland Textilber. 14, 32 (1933).

<sup>82</sup> Landolt, Melland Textilber. 11, 937 (1930).

<sup>83</sup> Ermen, Goodyear, Textile Mir. 55, 437 (1929).

<sup>84</sup> Fitzsimons, J. Soc. Dyers Colourists 50, 305 (1934).

<sup>85</sup> General Aniline and Film, am. pat. 2227834.

<sup>86</sup> Egerton, J. Textile Inst. 39, T293 (1948); см. также ссылку 5.

<sup>87</sup> Egerton, J. Soc. Dyers Colourists 64, 336 (1948).



ТАБЛИЦА I

Уменьшение вязкости растворов окрашенного и неокрашенного хлопка, экспонированных на солнечном свете (5000 *лк*ч часов на 1 *см*<sup>2</sup>) в сухой и влажной атмосфере (Эгертон)

Краситель	Вязкость при	
	0%	100%
	относительной влажности	
Каледоновый ярко-синий R . . . . .	3	3
Каледоновый нефритово-зеленый G . . . . .	4	4
Циба зеленый G . . . . .	4	6
Индантреновый хаки 2G . . . . .	5	7
Индантреновый коричневый BR . . . . .	5,5	7
Каледоновый красный BN . . . . .	9	12
Дуридоновый синий 4B . . . . .	4	13
Индантреновый ярко-оранжевый GR . . . . .	10	14
Неокрашенный (отбеленный) хлопок . . . . .	3	15
Каледоновый красный 5G . . . . .	6	15
Каледоновый красный X5B . . . . .	6	15
Индантреновый розовый FBBL . . . . .	7	15
Индантреновый оранжевый 6RTK . . . . .	12	16
Каледоновый красный 2G . . . . .	6	17
Индантреновый золотисто-оранжевый 3G . . . . .	15	17
Индантреновый ярко-оранжевый RK . . . . .	11	19
Алголевый желтый WG . . . . .	5	23
Индантреновый желтый 3RT . . . . .	12	24
Индантреновый оранжевый RRK . . . . .	16	24
Индантреновый ярко-оранжевый GK . . . . .	15	25
Цибаноновый оранжевый 6R . . . . .	16	25
Каледоновый оранжевый 2RT . . . . .	17	25
Каледоновый желтый 3G . . . . .	8	26
Индантреновый желтый 3GF . . . . .	13	26
Каледоновый желтый G . . . . .	16	26
Индантреновый желтый 7GK . . . . .	10	27
Индантреновый золотисто-желтый RK . . . . .	14	28
Дуридоновый алый Y . . . . .	10	29
Каледоновый оранжевый 4R . . . . .	16	30
Каледоновый золотисто-оранжевый G . . . . .	18	30
Индантреновый желтый 5GK . . . . .	19	33
Цибаноновый оранжевый R . . . . .	20	38
Индантреновый желтый FFRK . . . . .	16	39
Индантреновый желтый GF . . . . .	19	39
Индантреновый желтый GOK для печати . . . . .	13	41
Каледоновый желтый 5G . . . . .	18	46
Цибаноновый желтый R . . . . .	19	52

Для каждого данного красителя степень разрушения целлюлозного субстрата повышается с увеличением интенсивности окраски и продолжительности экспозиции. Ткани редкого переплетения и ткани, пласуемые из окрашенной пряжи, быстрее разрушаются, чем плотнотканевые и окрашенные в куске материалы; определяющим фактором является возможность воздействия прямого света на краситель. Атмосферная влажность оказывает сильное влияние на разрушение целлюлозы светом в присутствии активных кубовых красителей, как это видно из данных Эгертона (табл. I) <sup>88</sup> по понижению вязкости медноаммиачных растворов неокрашенного хлопка и хлопка, окрашенного рядом кубовых красителей, после экспозиции на свету в сухом воздухе и при 100%-ной относительной влажности.

Влажность практически совсем не влияет на фотохимическое окисление целлюлозы в присутствии неактивных красителей синего и зеленого цветов; в этом случае, как видно из табл. I она оказывает меньшее влияние, чем на неокрашенный хлопок. Флавантрон (Каледоновый желтый G) и Индантреновый желтый 7GK довольно активно разрушают волокна во влажной атмосфере; однако Флавантрон считают сравнительно безопасным красителем, а относительно Индантренового желтого 7GK имеются специальные указания, что он не разрушает волокна. Работа Эгертона ценна тем, что в ней приведены количественные данные для сравнения ослабляющего действия ряда кубовых красителей под влиянием света, изученного в стандартных условиях. Однако во избежание неправильных заключений, основанных на случайных результатах, необходимо иметь более многочисленные данные для всего ассортимента желтых, оранжевых и красных красителей и подвергнуть результаты опытов тщательной статистической обработке. Эгертон и другие исследователи обычно пользовались образцами продажных красителей, и это, по-видимому, является одной из основных причин, объясняющих расхождение между результатами, приводимыми различными авторами, например в табл. I, II, III и V. Для изучения зависимости между фотохимической активностью и химическим строением необходимо применять чистые красители.

Фокс изучил поведение 34 продажных желтых и оранжевых кубовых красителей в окрасках средней интенсивности на отбеленной хлопчатобумажной ткани, экспонированных на солнечном свету в атмосфере промышленного города Гаддерсфельда; полученные им результаты приведены в табл. II. <sup>79</sup>

Ландольф провел количественное сравнение фотохимической активности простых производных антрахиона, антрахиновых кубовых красителей и тиоиндигоидов. Образец, окрашенный испытуемыми красителями, он дополнительно прокрашивал 0,2% Прямого небесно-голубого GS, экспонировал на свету в стандартных

<sup>88</sup> Egerton, J. Soc. Dyers Colourists 63, 161 (1947); см. также Ashton, Clibbens, Probert в ссылке <sup>b</sup>.

ТАБЛИЦА II

Светопрочность желтых и оранжевых красителей по Фоксу

Краситель	Светопрочность
А. Высокоактивные	
Антрафлавон G . . . . .	3
Цибаноновый желтый R . . . . .	4
Парадоновый желтый GC . . . . .	4—5
А—Б. Активные	
Алголевый желтый 8G . . . . .	4
Цибаноновый оранжевый R . . . . .	6—7
Цибаноновый желтый 2GR . . . . .	5
Сандотреновый оранжевый N4G . . . . .	6
Индантреновый желтый 6GD . . . . .	4—5
Индантреновый желтый GF . . . . .	5
Индантреновый золотисто-желтый GK . . . . .	5—6
Индантреновый золотисто-оранжевый G . . . . .	5—6
Индантреновый желтый 5GK . . . . .	5—6
Индантреновый желтый FFRK . . . . .	6—7
Цибаноновый оранжевый 2R . . . . .	5
Б. Умеренной активности	
Цибаноновый золотисто-оранжевый 2G . . . . .	5
Индантреновый желтый GK . . . . .	6
Индантреновый ярко-оранжевый GK . . . . .	7
Индантреновый ярко-оранжевый RK . . . . .	7—8
Индантреновый желтый 7GK . . . . .	5—6
Индантреновый желтый 4GK . . . . .	7
В. Слабоактивные (предельные случаи)	
Каледоновый желтый 4GS . . . . .	5—6
Индантреновый оранжевый RRT . . . . .	6
Индантреновый золотисто-желтый RK . . . . .	7
Цибаноновый оранжевый 6R . . . . .	6
Индантреновый ярко-оранжевый GR . . . . .	6—7
Индантреновый оранжевый 4R . . . . .	6—7
Г. Неактивные	
Индантреновый желтый 3RT . . . . .	7—8
Каледоновый желтый 2RS . . . . .	7
Каледоновый желтый 5RS . . . . .	6
Индантреновый желтый 3GF . . . . .	5
Парадоновый желтый G новый . . . . .	6
Каледоновый золотисто-оранжевый 3G . . . . .	7
Д. Защищающие волокна	
Индантреновый оранжевый GG . . . . .	7—8
Индантреновый оранжевый RR . . . . .	7

ТАБЛИЦА III

«Голубая проба» в % (Ландольт)

Краситель	Цвет	Голубая проба, в %
Антрахинон	Бесцветный	1
1-Аминоантрахинон	Коричневый	0
1, 5-Диаминоантрахинон	Красно-коричневый	0,5
1-Бензоламиноантрахинон	Желтый	0
1, 5-Диацетаминантрахинон	Бледно-желтый	0
1, 5-Дибензоламиноантрахинон	Желтый	2,5
1, 5-Ди- <i>n</i> -хлорбензолламиноантрахинон	Желтый	9
1, 5-Ди- <i>o</i> -хлорбензоламиноантрахинон	Бледно-желтый	0
1, 5-Ди- <i>n</i> -аминобензоламиноантрахинон	Коричневый	1
1, 5-Ди- <i>n</i> -диметиламинобензоламиноантрахинон	Коричневый	3
1, 5-Ди- <i>n</i> -метоксибензоламиноантрахинон	Красновато-желтый	5,5
1, 5-Ди- <i>n</i> -нафтоламиноантрахинон	Бледно-желтый	3
1, 5-Ди-никотиноламиноантрахинон	Желтый	0,5
1, 5-Дибензоламино-4, 8-диоксиантрахинон	Фиолетово-синий	1,5
Флавантрон	Желтый	0,5
Дибензпиренхинон	Желтый	7
Дибромдобензпиренхинон	Золотисто-желтый	6
Пирантрон	Желто-оранжевый	10
Бромпирантрон	Оранжевый	8
Дибромантантрон	Красно-оранжевый	6,5
Дихлорантантрон	Оранжевый	7
Трибромпирантрон	Красно-оранжевый	6
Антантрон	Коричнево-оранжевый	1,5
Карбазольные производные:		
5, 5'-Дибензоламино-1, 1'-диантримида	Красновато-желтый	5
1', 1'', 1, 5-триантримида	Красновато-желтый	3,5
1', 1'', 1, 4-триантримида	Красновато-коричневый	2
5-бензоламино-1', 1'', 1, 4-триантримида	Желто-коричневый	0
8', 8''-добензоламино-1', 1'', 1, 4-триантримида	Красно-коричневый	0,5
4, 5'-Дибензоламино-1, 1'-диантримида	Оранжево-коричневый	2
4, 4'-Дибензоламино-1, 1'-диантримида	Оливковый	1
1', 1'', 1''', 1'''' , 1, 4, 5, 8-пентаантримида	Желто-оливковый	0
Тиюиндиг	Сине-красный	0
6, 6'-Дизтокситиюиндиг	Оранжевый	6
6, 6'-Дихлортиюиндиг	Сине-красный	3
5, 5'-Дихлор-7, 7'-диметилтиюиндиг	Красно-фиолетовый	2
6, 6'-Дихлор-4, 4'-диметилтиюиндиг	Красный	4,5
5, 7, 6'-Трихлор-4, 6, 4'-триметилтиюиндиг	Розовый	5
5, 5'-Дихлор-4, 7, 4', 7'-тетраметилтиюиндиг	Красно-фиолетовый	5

условиях и определял разницу в отражении между неэкспонированной и экспонированной выкрасками.<sup>5</sup> Результаты, выраженные в виде «голубой пробы в %», приведены в табл. III.

Экспозиция в атмосфере двуокиси углерода или азота приводит к незначительному понижению вязкости медноаммиачного раствора (табл. IV), которое может вызываться трудностью полного удаления кислорода из системы.<sup>88</sup>

ТАБЛИЦА IV

Окрашенный и неокрашенный хлопок, экспонированный в различных газах на свету ртутной лампы (250 вт)  
(Эгертон)

Атмосфера	% относительной влажности	Время экспозиции, часы	Уменьшение вязкости		Неокрашенный хлопок
			Цибановый желтый R	Цибановый желтый G	
Двуокись углерода	0	70	2,6	0,3	0,7
Азот			2,7	0,8	1,4
Воздух			16,9	14,9	4,5
Кислород	100	45	28,6	20,8	4,8
Двуокись углерода			3,0	0,7	0,9
Воздух			29,0	11,2	7,7

Слабщелочной хлопок, окрашенный кубовыми красителями, значительно менее прочен к свету, чем нейтральный или слабокислый хлопок.<sup>15</sup> Существенным фактором, благоприятствующим разрушению целлюлозы, является высокая щелочность окрашенной целлюлозы, подвергающейся облучению; значительно более сильное разрушающее действие наблюдается, если весь краситель на волокне или часть его находится в виде лейко соединения. При изучении активности красителя длительное облучение окраски с нейтральной реакцией обычно можно заменить кратковременным облучением в щелочных условиях, так как при этом получают сравнимые результаты. Однако имеются и исключения: например Индантеновый оранжевый 6RTK и Гелиндоновый желтый 3GN разрушают волокно при длительной нормальной экспозиции, но не ослабляют окрашенной целлюлозы при кратковременной экспозиции в присутствии щелочи.<sup>81</sup>

Шолефильд и Патель изучили действие света на целлюлозу в процессе крашения.<sup>76,89</sup> Они установили, что ослабление волокна наступает, если свет воздействует на хлопок, насыщенный лейко соединениями некоторых желтых и оранжевых кубовых красителей. На этой стадии некоторые красители изменяют оттенок под действием света и в редких случаях полностью разрушаются. Ослабление волокна под действием света в процессе крашения может быть предотвращено применением в красильной ванне 1/8%-ного отходящего

сульфитного щелока или дубильной кислоты.<sup>78,90</sup> Если солнечный свет падает на хлопок, окрашенный желтым или оранжевым кубовым красителем и пропитанный разбавленным щелочным раствором перекиси водорода, то окислительное действие системы краситель — перекись водорода может вызвать один или несколько следующих эффектов: 1) материал ослабляется вследствие образования оксигеллюлозы, 2) желтый или оранжевый краситель полностью или частично обесцвечивается, 3) оттенок изменяется, 4) второй краситель (например Циба синий 2B), находящийся в смеси, полностью или частично обесцвечивается.<sup>89</sup> Аналогичное действие наблюдалось при замене перекиси водорода гипохлоритом.<sup>91</sup>

Если хлопок, окрашенный некоторыми красными, оранжевыми и желтыми кубовыми красителями, «спиртуется» (обрабатывается раствором гипохлорита) на дневном свете, то это может вызвать значительное ослабление волокна. Ланиган<sup>92</sup> разработал метод наблюдения этого явления, дающий наглядные результаты. Если кусок миткаля или вискозы, пропитанный раствором гипохлорита или перекиси водорода или только выдержанный во влажной атмосфере, облучить светом ртутной лампы и облученный образец проявить в горячем щелочном растворе комплексного соединения серебра, то происходит отложение металлического серебра, количество и расположение которого определяется количеством оксигеллюлозы, обладающей восстановительными свойствами и образовавшейся в результате фотохимического окисления целлюлозы. Для неокрашенной целлюлозы при этом получается «спектрограмма разрушения», в которой обнаруживаются линии спектра ртути в ультрафиолетовой области; однако, если применить целлюлозу, окрашенную активными кубовыми красителями, то в «спектрограмме разрушения» наблюдаются линии и в видимой части спектра. Максимальное ослабление наблюдается при pH 7,0—7,5, но значительное ослабление имеет место и при pH ниже 7,00. Сравнительно малое разрушение происходит при pH 10—11, и такая щелочность должна поддерживаться в отбеленных тканях, окрашенных активными красителями. Очень активный краситель, Цибановый желтый R, вообще не может применяться для изделий, которые должны потом подвергаться отбеливанию. Желтые азидные красители, полученные на хлопке из нафтола AS—G и Красной соли AL (соль диазония α-аминоантрахинона), ускоряют окисляющее действие гипохлорита; по-видимому, ослабляющее действие объясняется наличием в молекуле группы антрахинона, так как другие желтые азидные красители (например, нафтол AS—G в сочетании с диазотированным ди-хлоранилином) совершенно неактивны. Хотя можно предполагать, что процессы фотохимического окисления воздухом и гипохлоритом

<sup>90</sup> Brear, Textile J. Australia 15, 132 (1940).

<sup>91</sup> См. также Derrett-Smith, Nødder, J. Textile Inst. 23, T293 (1932).

<sup>92</sup> J. Textile Inst. 39, T285 (1948).

<sup>89</sup> J. Soc. Dyers Colourists 45, 175 (1929).

очень сходны, количественные данные о поведении индивидуальных кубовых красителей в обоих окислительных процессах совершенно различны. По-видимому, такое заключение было сделано потому, что сравнение проводилось в произвольно выбранных условиях.<sup>93</sup> Очень активные красители, Цибаноновый желтый R, Антра желтый GS, Индантреновый золотисто-оранжевый G, Пирантрон и Индантреновый желтый FFRK, активны в процессах окисления как воздухом, так и гипохлоритом. Греланоновый красный 2B (Индантреновый рубиновый R), Каледоновый красный 2G (Индантреновый красный GG) и Каледоновый желтый G (Флавантрон) практически неактивны при фотохимическом окислении воздухом, но очень активны при фотохимическом окислении гипохлоритом.

В связи с описанным явлением ускоренного окисления целлюлозы представляет интерес каталитическое влияние перекиси водорода на реакцию между легко окисляемым красителем (например, Оранжевым II) и гипохлоритом натрия; разложение красителя гипохлоритом, которое в определенных условиях продолжается 15 минут, завершается в несколько секунд, если добавить следы перекиси водорода.<sup>94</sup>

Фоторазложение вискозы, окрашенной кубовыми красителями, может быть предотвращено полностью или частично, в зависимости от природы красителя, введением в пряжу подкисленного формальдегида и нагреванием при 100° или использованием тиомочевинно-формальдегидной пропитки, применяемой также для противосминаемой отделки (пропитка, сушка и термообработка при 130° в присутствии кислого катализатора),<sup>95</sup> а также последующей обработкой продуктом реакции формальдегида с дициандиамином или меламинам.<sup>96</sup> При такой обработке формальдегидом вероятно образуются перекрестные связи между гидроксильными группами соседних целлюлозных цепей вследствие вступления метиленовых или более сложных групп, образующихся при конденсации формальдегида с мочевиной или подобными соединениями.<sup>97</sup> Тем самым уменьшается число гидроксильных групп, способных к окислению. По патентным данным, стойкость целлюлозных волокон, окрашенных кубовыми красителями, к действию света повышается при обработке растворами солей низших окислов марганца, кобальта, свинца или меди.<sup>98</sup> Эгертон показал, что гидроксильная медь или алюминия уменьшает фотохимическое разрушение целлюлозы на воздухе при 100%-ной относительной влажности, но не в сухом воздухе и не

в присутствии активных кубовых красителей.<sup>98</sup> Медь и другие металлы, которые в небольших количествах оказывают значительное влияние на фотохимическую активность красителей всех классов, предохраняют от выделения перекиси водорода при облучении окрашенного хлопка во влажной атмосфере.<sup>98</sup> Индантреновый оливково-зеленый B улучшает светопрочность Индантренового желтого GF и препятствует снижению прочности волокна под действием желтого красителя; другие синие и зеленые красители также оказывают защитное действие, но ни один не является столь эффективным, как Индантреновый оливково-зеленый B.<sup>99</sup>

**Механизм влияния красителей на ослабление волокна под действием света.** Фотохимическое разрушение целлюлозы в присутствии активных кубовых красителей в основном представляет собой фотосенсибилизированный процесс в том смысле, что энергия передается от зоны (места), в которой поглощен свет, к другой, в которой происходит химическая реакция. Известны многие реакции, фотосенсибилизуемые действием красителей.<sup>55</sup> Было высказано предположение, что механизм действия антрахиноновых кубовых красителей включает предварительное восстановление хивона в лейко-соединение, последующее окисление воздухом лейкосоединения в исходный кубовый краситель и одновременное образование перекиси водорода, а возможно также и перекисного соединения красителя.<sup>100</sup> Можно предположить, что восстановление антрахинонового ядра до антрагидрохинона сопровождается эквивалентным дегидрированием целлюлозы, так что на этой стадии может происходить образование некоторого количества оксидцеллюлозы. Однако, несмотря на то, что имеются примеры реакций фотохимического восстановления сенсибилизированных красителей (например, сенсибилизированное хлорофиллом восстановление Метилового красного фенилгидразином),<sup>101</sup> еще нет конкретных доказательств того, что активные кубовые красители восстанавливаются фотохимически в лейкосоединения. Шолефильд и Гудьир отметили некоторое изменение цвета, наблюдаемое при действии света на хлопок, окрашенный активным красителем (например, Цибаноновым оранжевым R и желтым R гидроновым желтым GG и Антра желтым GG), и считали, что это доказывает образование лейкосоединения,<sup>102</sup> но лейко-кислоты Цибанонового желтого R, Гидронового желтого GG и Антра желтого GG окрашены в желтый или красновато-желтый цвета, и такие незначительные изменения оттенков не могут служить бесспорным доказательством фотовосстановления.

<sup>93</sup> Clibbens, Little, J. Textile Inst. 37, T219 (1946).

<sup>94</sup> Kauffmann, Ber. 65, 179 (1932).

<sup>95</sup> Boulton, XI Международный конгресс теоретической и прикладной химии, 1947.

<sup>96</sup> Ciba, англ. пат. 582143; ам. пат. 2435591.

<sup>97</sup> Sp. Meunier, Guyot, Rev. gén. colloïdes 7, 53 (1929); Сагегон, Morton, J. Soc. Dyers Colourists 64, 329 (1948).

<sup>98</sup> IG, герм. пат. 736882.

<sup>99</sup> Müller, Melliand Textilber. 28, 389 (1947).

<sup>100</sup> Scholefield, Turner, J. Textile Inst. 24, P133 (1933).

<sup>101</sup> Ghosh, Sen, Gupta, J. Indian Chem. Soc. 51, 69 (1934); см. также Livingston и соp., J. Phys. and colloid Chem. 51, 775 (1947); JACS 70, 1510 (1948).

<sup>102</sup> В ссылке 80 совершенно непонятно упоминание авторов о сочетании лейкосоединений с солями диазония.

Целлюлозный субстрат может быть заменен другим окисляющим веществом; при облучении суспензии активного кубового красителя в спирте образуется ацетальдегид.<sup>103</sup> Бэмфорд и Дьюар показали, что активные кубовые красители инициируют самоокислительные тетралина и полимеризацию стирола.<sup>5, 104</sup> Взаимосвязи между ослаблением целлюлозы и полимеризацией стирола не отмечалось. В табл. V красители расположены в порядке повышения активности ослабления целлюлозы, которая лишь весьма приблизительно соответствует квантовому выходу процесса окисления тетралина. Цифры во втором столбце табл. V показывают уменьшение вязкости (определенной в модифицированном медно-аммиачном растворе, содержащем 1% однохлористого меди) после того, как окрашенная вискоза была экспонирована в течение двух месяцев под стеклом на дневном свете (частично солнечном свете). При окислении тетралина, по-видимому, происходит прямое дегидрирование возбужденными молекулами красителя. Бэмфорд и Дьюар предполагают, что в отсутствие влаги происходит аналогичное прямое воздействие на целлюлозу. По их мнению первой стадией фотохимического действия кубовых красителей в присутствии кислорода и воды является окисление гидроксильного иона в гидроксильный радикал действием возбужденной молекулы красителя, причем низкий квантовый выход, по-видимому, объясняется обратимостью этого процесса. В более ранней работе Вейса механизм фотосенсибилизированных реакций в растворе рассматривался как процесс образования свободных радикалов и ионных радикалов, причем за начальную стадию принималось взаимодействие электронно-возбужденной формы молекулы, поглощающей свет, с молекулой соответствующего акцептора.<sup>5, 56</sup> Роль, которую в фотохимическом действии производных антрахинона вероятно играют ионы семихинона, обсуждается ниже.

Наконец было установлено образование перекиси водорода в количествах, поддающихся титрованию, когда действию света подвергались суспензия антрахинона в воде или образец, окрашенный активным кубовым красителем, находящийся в атмосфере, содержащей влагу и кислород.<sup>80, 82</sup>

Если образцы неокрашенной ткани и ткани, окрашенной активным кубовым красителем, расположить при облучении на некотором расстоянии друг от друга, то наблюдается повышенное ослабление неокрашенного материала, находящегося на расстоянии вплоть до 8 мм; по-видимому, это объясняется выделением летучего агента — перекиси водорода или активированного кислорода.<sup>86, 105, 106</sup>

<sup>103</sup> Sadasivan, упоминаемый Шолефильдом и Тернером; см. также Meuser, Eckerl, Monatsh. 39, 249 (1918); Eckerl, Ber. 58, 313 (1925) показал, что многие вещества окисляются в присутствии антрахинона, света и воздуха.

<sup>104</sup> Bamford, Dewar, Nature 163, 214 (1949).

<sup>105</sup> Hill, Chemistry and Industry 45, 691 (1947).

<sup>106</sup> Egerton, Textile Res. 18, 659 (1948).

ТАБЛИЦА V

Ослабление целлюлозы красителями (Бэмфорд и Дьюар)

Краситель	Уменьшение вязкости $\Delta P$ (пуазы $^{-1}$ )	Квантовый выход $\eta \times 10^3$
Каледоновый темно-коричневый 2G . . . . .	1,5	0,004
Цибаоновый черный 2B . . . . .	1,7	0,00004
Цибаоновый синий RSN . . . . .	1,8	~ 0
Каледоновый розовый RL . . . . .	2,0	0,002
Цибаоновый ярко-зеленый BF . . . . .	2,1	0,00001
Каледоновый синий RN . . . . .	2,2	~ 0
Неокрашенная целлюлоза . . . . .	2,3	—
Цибаоновый флотский синий RA . . . . .	2,4	0,0004
Парадоновый желтый G (новый) . . . . .	2,5	0,04
Парадоновый желтый 3RT . . . . .	2,6	—
Каледоновый нефритово-зеленый XN . . . . .	2,6	0,0002
Каледоновый синий GCP . . . . .	2,9	~ 0
Парадоновый ярко-оранжевый RK . . . . .	2,9	0,3
Каледоновый темно-синий MBA . . . . .	3,1	0,001
Цибаоновый коричневый BG . . . . .	3,2	0,0007
Каледоновый нефритово-зеленый 2G . . . . .	3,3	0,0004
Цибаоновый коричневый GR . . . . .	3,3	0,0002
Флавантрон (чистый) . . . . .	3,4	0,3
Цибаоновый фиолетовый 4R . . . . .	3,7	~ 0
Цибаоновый желтый 3R . . . . .	3,7	0,06
Парадоновый ярко-оранжевый OR . . . . .	3,9	~ 0
Каледоновый ярко-оранжевый 6R . . . . .	4,0	1
Индантреновый желтый 3RT . . . . .	4,1	0,3
Цибаоновый оливковый 2R . . . . .	4,3	~ 0
Цибаоновый желтый G . . . . .	4,3	0,08
Каледоновый оранжевый RRT . . . . .	4,5	0,03
Каледоновый желтый GN . . . . .	4,6	0,3
Каледоновый желтый 4G . . . . .	4,7	—
Цибаоновый оранжевый 8R . . . . .	4,7	0,02
Каледоновый красный BN . . . . .	4,7	0,2
Цибаоновый желтый GN . . . . .	4,7	0,08
Цибаоновый желтый 3RF . . . . .	5,1	—
Циба голубой 2R . . . . .	5,1	~ 0
Цибаоновый оранжевый 2RT . . . . .	5,4	0,003
Каледоновый золотисто-оранжевый 3G . . . . .	5,5	—
Цибаоновый ярко-оранжевый RK . . . . .	5,6	0,05
Цибаоновый красный FBB . . . . .	5,7	0,1
Цибаоновый красный 4B . . . . .	5,8	0,007
Цибаоновый ярко-оранжевый GR . . . . .	5,9	0,3
Цибаоновый оранжевый 2R . . . . .	6,1	0,3
Цибаоновый золотисто-оранжевый 2R . . . . .	6,3	0,2
Цибаоновый золотисто-оранжевый 3G . . . . .	6,4	0,0004
Цибаоновый красный BN . . . . .	6,5	0,002
Каледоновый золотисто-оранжевый G . . . . .	6,6	0,02
Цибаоновый оранжевый 3R . . . . .	6,8	0,2
Цибаоновый ярко-зеленый 4G . . . . .	6,9	~ 0
Цибаоновый красный G . . . . .	7,1	—
Антрактрон . . . . .	7,2	1
Цибаоновый золотисто-желтый RK . . . . .	7,3	0,9
Цибаоновый желтый GK . . . . .	7,4	0,06

Продолжение

Краситель	Уменьшение вязкости $\Delta F$ (пуазы $^{-1}$ )	Квантовый выход $\eta \times 10^2$
Цибаноновый золотисто-оранжевый GN . . . . .	7,7	0,1
Цибаноновый красный 2B . . . . .	8,1	0,01
Цибаноновый золотисто-оранжевый G . . . . .	8,1	—
Цибаноновый оранжевый 6R . . . . .	8,2	0,3
Парадоновый желтый 5GK . . . . .	8,6	0,2
Парадоновый золотисто-желтый GK . . . . .	8,6	0,7
Цибаноновый желтый 5GK . . . . .	9,4	0,004
Цибаноновый оранжевый R . . . . .	9,7	4,0
Индантреновый желтый FFRK . . . . .	10,4	0,07
Пирайтрон (чистый) . . . . .	10,8	0,02
(экспозиция на ртутной лампе)		
Парадоновый желтый GCX . . . . .	11,6	3
Парадоновый желтый GC . . . . .	13,6	8
Цибаноновый золотисто-желтый GK . . . . .	13,8	0,1
Каледоновый желтый 5G . . . . .	13,9	10
Каледоновый золотисто-желтый GK . . . . .	14,3	0,5
Цибаноновый желтый 3G . . . . .	14,7	0,03
Цибаноновый желтый 2GR . . . . .	14,8; 17,7	5
Циба желтый G . . . . .	18,9	0,01
Цибаноновый желтый R . . . . .	26,0	0,7

Хорошо известны реакции, при которых окисление легко окисляемого вещества воздухом или другим окислителем приводит к одновременному окислению второго вещества.<sup>107</sup> Еще в 1860 г. Шёнбейн<sup>108</sup> отметил образование перекиси водорода при окислении лейкоиндиго на воздухе, особенно в присутствии щелочи. Наблюдение Маншо,<sup>109</sup> сделанное много лет тому назад, что при поглощении антрагидрохиноном кислорода образуется перекись водорода, привело к разработке технического способа получения перекиси водорода с помощью 2-этилантрахинона.<sup>110</sup> Для той же цели были предложены также азобензол, *n*-диметиламиноазобензол и аминоксиды гидразосоединений.<sup>111</sup> При взаимодействии солей двухвалентного железа с перекисью водорода образуются свободные радикалы гидроксила (HO·), которые способны окислять органические соединения разных типов.<sup>112</sup> Эти реакции являются примером самоокисления без участия фотосенсибилизации. С помощью мето-

<sup>107</sup> Gebhardt, J. Soc. Dyers Colourists 29, 249 (1913); см. также Annual Repts. Chem. Soc., London, 22, 117 (1925).

<sup>108</sup> J. pract. Chem. 81, 16 (1860).

<sup>109</sup> Manchof Herzog, Ann. 394, 129 (1901); ibid. 396, 318 (1901).

<sup>110</sup> IG, англ. пат. 465070; CJOS Item № 22, File № XIX — 4.

<sup>111</sup> Mathieson Alkali Works, англ. пат. 461589.

<sup>112</sup> Haber, Weiss, Proc. Roy. Soc., London, 147A, 332 (1934); Merz, Waters, JCS S15 (1949).

дики, по которой красители абсорбируются на отдельных частицах силикагеля, было показано, что кислород активируется до метастабильного состояния и реагирует с лейкоиндиго Малахитового зеленого, если окисление фотосенсибилизировано триафлавином.<sup>113</sup> Выцветание флуоресцеиновых красителей под действием света, по видимому, представляет собой процесс окисления перекисью водорода, образующейся вследствие активации молекулы красителя светом.<sup>114</sup> Исследования, проведенные фирмой IG, показали, что выцветание красителей на ацетилцеллюлозе, матированной окисью титана, вызывается образованием перекиси.<sup>115</sup> Окись цинка, являющаяся сильным ускорителем фотохимического окисления целлюлозы, способствует образованию перекиси водорода, если целлюлоза облучается в присутствии воды и воздуха.<sup>116</sup>

**Действие гипохлорита на целлюлозу в присутствии восстановленных кубовых красителей.** Ускоренное фотохимическое окисление целлюлозы в присутствии восстановленных кубовых красителей может быть уподоблено действию химических окислителей, например гипохлорита.<sup>117</sup> В присутствии лейкопроизводных некоторых кубовых красителей окисление целлюлозы сильно ускоряется. Отмечалось также аналогичное влияние других восстановителей (например, щавелевой кислоты)<sup>118</sup> на ускорение действия окислителей на целлюлозу. Шолефильд, Набар и их сотрудники обстоятельно исследовали это явление и выявили интересные зависимости между разными факторами. Степень ускорения окисления зависит от потенциала окислителя.<sup>117</sup> Увеличение медного числа и содержания карбоксильных групп при ускоренном окислении целлюлозы прямо пропорционально количеству израсходованного кислорода. Окисление гипохлоритом при pH 7,55 усиливается с увеличением концентрации активного красителя, и при любой концентрации отношение между медным числом и количеством карбоксильных групп является величиной постоянной, не зависящей от pH гипохлорита и концентрации красителя. Окисление гипохлоритом хлопка, окрашенного Каледоновым желтым G и Индантреновым желтым FFRK, которые не затрагиваются гипохлоритом, приводит к постоянству отношения медного числа к числу карбоксильных групп, равному 1,25. Если применялись Индантреновый синий R или Циба синий 2B, которые

<sup>113</sup> Kautsky и сопр., Ber. 66, 1588 (1933); см. также Ber. 64, 2053, 2677 (1931); 65, 401 (1932); Trans. Faraday Soc. 35, 216 (1939).

<sup>114</sup> Blum, Spealmann, J. Phys. Chem. 37, 1123 (1933); Chakravarti, Dhar, Z. anorg. allgem. Chem. 142, 299 (1925); см. также Gaffron, Ber. 60, 755, 2229 (1927).

<sup>115</sup> BIOS 987.

<sup>116</sup> Baur, Neuweiler, Helv. chim. Acta 10, 991 (1927); Chari, Qureshi, J. Indian Chemical Soc. 21, 97 (1944).

<sup>117</sup> Nabar, Schofield, Turner, J. Soc. Dyers Colourists 51, 5 (1935); 53, 5 (1937); Mehta, Turner, J. Soc. Dyers Colourists 63, 15 (1947).

<sup>118</sup> Clibbens, Ridge, J. Textile Inst. 18, T135 (1927).

разрушаются гипохлоритом, то это соотношение уменьшается вдвое; это указывает на протекание иной реакции окисления.<sup>119</sup>

Необходимо подчеркнуть, что эти зависимости не сохраняются при неускоренном окислении целлюлозы, которое протекает более сложно и разнообразно. Фактором, определяющим ускорение окисления, может явиться разность между окислительным потенциалом окислителя и восстановительным потенциалом кубового красителя.<sup>117</sup> Йоши и Набар<sup>119</sup> измерили восстановительные потенциалы Цибанового оранжевого R при разных значениях рН и нашли, что кривая зависимости рН от расхода кислорода очень напоминает кривую зависимости рН от разности между окислительным потенциалом гипохлоритных растворов и восстановительным потенциалом Цибанового оранжевого R. Было исследовано еще несколько красителей, и оказалось, что они обладают аналогичными свойствами.

Следует учитывать, что окисление целлюлозы при действии окислителя на лейкосоединения кубового красителя, находящиеся на волокне, отличается от фотохимического окисления и в известной мере не зависит от цвета красителя. Так, если восстановленная окраска подвергается окислению воздухом в темноте при рН 7, то Циба синий 2В вызывает большее разрушение целлюлозы, чем Индантеновый желтый FFRK.<sup>120</sup> Изучая серию из 55 кубовых красителей (антрахинонового и тиоиндигоидного ряда) и их влияние на скорость окисления целлюлозы растворами гипохлорита при различных значениях рН в присутствии и отсутствии света, Клиббс и Литтл<sup>93</sup> не нашли зависимости между химическим строением красителя и активностью промотирования окисления. Решающим фактором является величина рН раствора гипохлорита или другого окислителя, и при оптимальном значении рН синие и зеленые кубовые красители могут промотировать ослабление целлюлозы, если восстановленные выкраски подвергаются окислению в темноте. Ускорение окислительного действия гипохлорита проявляется только в кислой среде, которая вряд ли может возникнуть в нормальных условиях производственных процессов.<sup>93</sup> Ослабление целлюлозы может вызвать даже окисление воздухом восстановленных выкрасок фотохимически неактивных красителей.<sup>120</sup> Если кубовый краситель на хлопке многократно последовательно восстанавливать и окислять, то с каждым циклом происходит понижение вязкости почти для каждого кубового красителя, но наибольшее понижение вязкости достигается в случае красителей, ослабляющих волокно на свету; понижение вязкости в случае неослабляющих красителей (например, Циба синий 2В, Каледоновый синий R, Каледоновый нефритово-зеленый X) невелико.<sup>120</sup> Если лейкосоединение антрахинона или антрахинонового кубового красителя снова окисляется

воздухом или гипохлоритом натрия, то на каждую восстановленную хинонную группу, подвергающуюся окислению, образуется один моль перекиси водорода; однако это количественное отношение не зависит от ослабляющей при действии света активности красителя.<sup>121</sup> Гидроокись дивалентного железа, нанесенная на волокно, вызывает заметное ускорение окисления целлюлозы гипохлоритом; величина этого ускорения того же порядка, что и вызываемое лейкосоединениями наиболее активных кубовых красителей.<sup>122</sup> Хотя работы Набара, Шолефильда и Тернера многое разъяснили в этой сложной и исключительно важной проблеме, все же нерешенными остаются еще многие вопросы, касающиеся поведения кубовых красителей и их лейкосоединений как передаточников кислорода в процессах окисления целлюлозы.

### ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ АКТИВНЫХ КУБОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Антрахинон и его простейшие производные оказывают незначительное, но определенное влияние на фотохимическое окисление целлюлозы; метильные и галоидозамещенные, особенно в положении 2, обладают повышенной активностью.<sup>100</sup> Действие антрахиноновых кубовых красителей углубляется сродством лейкосоединений к целлюлозе и усилением связи целлюлозы и красителя в комплексе, что дает возможность более эффективно проявиться влиянию красителя. Каков бы ни был механизм действия света на систему целлюлоза — краситель, но ориентация и плотное внедрение молекул красителя в волокно должны влиять на процесс. Отсюда следует, что факторы, влияющие на сродство красителя к волокну, как-то: конфигурация, размер молекул красителя, природа, количество и распределение групп, способных к образованию водородных связей с гидроксильными группами целлюлозы, должны оказывать влияние и на фотохимические процессы. Влияние этих факторов частично объясняет различия, наблюдавшиеся Ландольфом (табл. III)<sup>5</sup> в фотохимической активности 1,5-диароиламиноантрахинонов (например, *o*- и *n*-хлорбензоильных производных).

Ясно выраженная активность в ослаблении волокна при действии света была обнаружена у некоторых химических соединений антрахиноновых кубовых красителей, а именно бензоиламиноантрахинонов, антримидов и карбазолов; однако активны не все красители в каждой из этих групп. В основном активными являются желтые и оранжевые красители, поскольку речь идет об ускорении фотохимического окисления целлюлозы, отличающегося от чисто химических реакций окислений. Далее желтые красители данного

<sup>119</sup> Joshi, Nabar, Nature 159, 711 (1947); Mhatre, Nabar, Vyas, Proc. Indian Acad. Sci. 31A, 234 (1950).

<sup>120</sup> Brear, Turner, J. Soc. Dyers Colourists 61, 273 (1945).

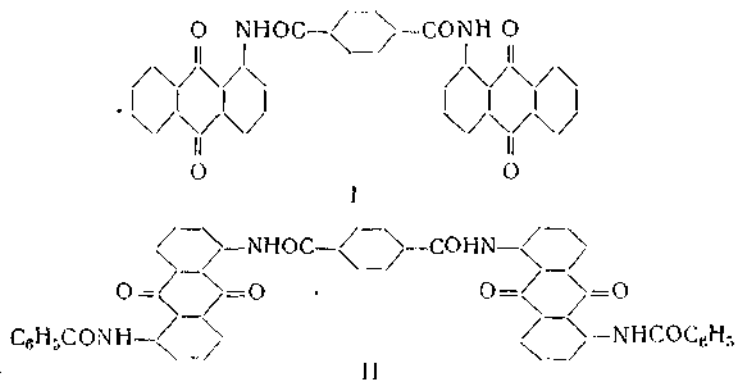
<sup>121</sup> Atherton, Turner, J. Soc. Dyers Colourists 62, 108 (1946).

<sup>122</sup> Nabar, Turner, J. Soc. Dyers Colourists 61, 258 (1945); см. также Turner, J. Soc. Dyers Colourists 61, 255 (1945).



химического типа активнее оранжевых. В общем батохромный сдвиг в спектре поглощения в видимой области снижает активность в ослаблении волокна при действии света.

Большинство желтых и оранжевых бензоиламиноантрахинонов активно; таковы, например, Алголевый желтый WG (1-бензоиламиноантрахинон), Индантреновый желтый GK (1,5-дибензоиламиноантрахинон), Парадоновый желтый 5GK (I) и Индантреновый желтый 5GK, являющийся изомером соединения I и получающийся из изофталевой кислоты. Производные  $\beta$ -аминоантрахинона, по-видимому, более активны, чем  $\alpha$ -изомеры; ди- $\beta$ -антрахинонилмочевина (Алголевый желтый 4GK; Гелидоновый желтый 3GN), не применяющийся больше в качестве красителя, являлся наиболее сильным разрушителем волокна в серии красителей, изученной Ландольтом. Интересным исключением является Каледоновый желтый 4G (II), оказавшийся неактивным;<sup>77</sup> однако его светопрочность (4—5) недостаточна для крашения оконных занавесей.



Краситель II получается при введении двух бензоиламиногрупп в соединение I, и оба красителя желтого цвета; это служит прямым доказательством того, что бензоиламиногруппа сама по себе не обуславливает активности бензоиламиноантрахинонов. С первого взгляда неактивность красителя II может быть объяснена образованием водородных связей между атомами кислорода всех карбонильных групп и атомами водорода соседних NH-групп; однако это возможно и в случае красителя Каледонового желтого 3G (1,5-дибензоиламиноантрахинона), который считается активным красителем. При замене в молекуле Каледонового желтого 4G терефталойльной группы оксалильной, как в Индантреновом желтом 3GF, способность ослаблять волокно под действием света до известной степени восстанавливается. Фокс<sup>79</sup> относит Индантреновый желтый 3GF к неактивным красителям. Противоречивые выводы были сделаны о поведении оранжевых и красных бензоиламиноантрахинонов. Согласно Эгертону (табл. I), 1,4-дибензоиламиноантра-

хинон (Индантреновый красный 5GK) и 1,4,5-трибензоиламиноантрахинон (Каледоновый красный X5B) мало активны или не активны, в то время как у 1,2,4-трибензоиламиноантрахинона (Индантреновый оранжевый RRK) активность явно выражена и он несколько сильнее разрушает волокно, чем 1-бензоиламиноантрахинон. Ландольт относит как Индантреновый красный 5GK, так и Индантреновый оранжевый RRK к активным красителям, но установлено, что первый значительно более активен. Фокс установил, что Индантреновый оранжевый GG (продукт конденсации изофталевой кислоты с 1 молем 1-амино-4-бензоиламиноантрахинона и 1 молем 1-амино-5-бензоиламиноантрахинона) не только не активен, но оказывает защитное действие на целлюлозу.<sup>79</sup> Введение гидроксильной группы в ядро антрахинона углубляет цвет и уменьшает фотохимическую активность. Примером служит 1,5-дибензоиламино-8-оксиантрахинон (Алголевый красный R и FF), который значительно менее активен, чем Индантреновый желтый GK; при введении второй гидроксильной группы образуется очень мало активный краситель (Индантреновый фиолетовый BVK).

По данным Ландольта 1,2'-диантримид (Индантреновый оранжевый 6RTK) так же активен, как пирантрон, а по Эгертону он не активен. Индантреновый желтый FFRK — производное карбазола, — полученный циклизацией 1,1'-диантримида, сильно ослабляет волокно, но если в положение 5,5' ввести две бензоиламиногруппы, то образующийся краситель (Индантреновый золотисто-оранжевый 3G) практически не активен; если бензоиламиногруппы находятся в положениях 4,5', то краситель (Индантреновый коричневый R или FFR) не ослабляет волокна и даже оказывает защитное действие.<sup>79</sup> Ландольт<sup>5</sup> отметил значительную активность Индантренового золотисто-оранжевого 3G по «голубой пробе». Влияние цвета красителя на его способность ослаблять волокно показано на примере двух изомерных дикарбазолов — Индантренового желтого 3RT и Индантренового коричневого BR; первый так же активен, как и Алголевый желтый WG, в то время как второй не только не ослабляет волокна, но, по-видимому, оказывает слабое защитное действие на целлюлозу, экспонируемую на свету. Хлопок, окрашенный другим производным карбазола, Индантреновым хаки GG, также меньше разрушается под действием света, чем неокрашенный хлопок.

Акридоновые красители не разрушают волокна; такие красители, как Индантреновый оранжевый F3R, Индантреновый красный BN (или RK), Индантреновый ярко-розовый BBL и Индантреновый бирюзовый, совершенно безвредны, но прежде чем сделать вывод, что акридоновое кольцо, как таковое, парализует активность антрахинонового кубового красителя, необходимо изучить большее число оранжевых красителей; при этом надо также учитывать, что желтых красителей с антрахинон-акридоновой кольцевой структурой в молекуле не существует. Согласно Фоксу, Индантреновый оранжевый



RR (продукт конденсации антрахинонакридон-10-карбоновой кислоты и 1-амино-5-бензоиламиноантрахинона) оказывает значительное защитное действие.

Пирантрон (Индантреновый золотисто-оранжевый G) и его дибром- и трибромпроизводные (Индантреновый и Каледоновый сранжевый 2RT, Индантреновый и Каледоновый оранжевый 4R) очень активно ослабляют волокно при действии света, но монобромпроизводные менее активны. Ландольт относит дихлорантантрон (Индантреновый ярко-оранжевый GK) к безопасным красителям; Эгертон считает его несколько более активным, чем Алголевый желтый WG, а дибромпроизводное (Индантреновый ярко-оранжевый RK) менее активным и сравнимым с Индантреновым золотисто-оранжевым 3G. В более поздней работе (табл. III) Ландольт измерил величины активности в процентах «голубой пробы» и определил их равными 1,5; 7 и 6,5 для антантрона и его дихлор- и дибромпроизводных.

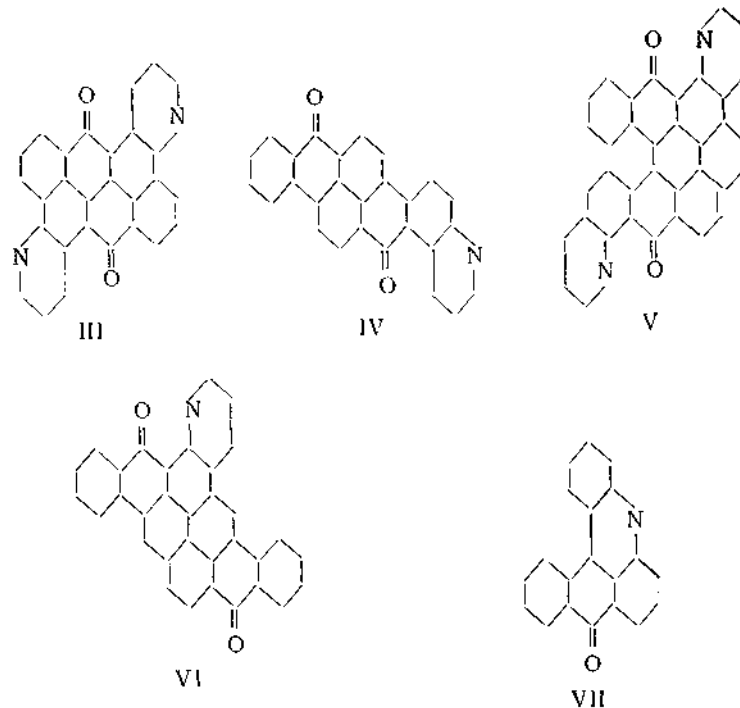
Индантреновый золотисто-желтый GK и RK, являющиеся дибензпиренхинонами, представляют собой активные красители; так же как в других группах, дихлорпроизводное (GK) более активно, чем дибромпроизводные (RK), и может быть отнесено к веществам, наиболее сильно ослабляющим волокно. Исходный дибензпиренхинон более активен, чем его галоидпроизводные.

Сульфированные антрахиноновые кубовые красители — Цибановый желтый R и оранжевый R, Индантреновый желтый GF и Антра желтый GC являются исключительно активными красителями; Цибановый желтый R, по-видимому наиболее активный из всех красителей, ослабляющих волокно, обычно применяется в качестве эталона для исследования влияния различных факторов на фотохимическое окисление целлюлозы в присутствии красителей. Основной компонент Цибанового желтого R является производным β-метилантрахинона, и, по-видимому, в его молекуле нет серусодержащего кольца. Другим красителем, сильно ослабляющим волокно, вышедшим из употребления, является Антрафлавон (симметричной див-антрахинонилэтилен; у него низкая светопрочность, но зеленые цвета, в которые красит смесь Антрафлавона и Индантренового синего, обладают хорошей светопрочностью и не ускоряют фотохимического разрушения целлюлозы.

Имиды перилентетракарбоновой кислоты (например, Индантреновый красный GG и Индантреновый алый R) и имидазолы, производные нафталинтетракарбоновой кислоты (Индантреновый алый GG и Индантреновый ярко-оранжевый GR) не активны.

Флавантрон (Индантреновый желтый G) уже давно известен как безопасный краситель, не ослабляющий тканей под действием света. Но, к сожалению, как это часто бывает вследствие различного влияния химического строения на отдельные показатели прочности, он мало прочен к щелочам. Поэтому продолжают изыскания желтых кубовых красителей, не ослабляющих волокно и

удовлетворительных с других точек зрения. В результате изучения структурных особенностей красителей, которые, как известно, ослабляют волокно, Куиц сделал вывод, что способность ослаблять волокно связана с химическим строением красителя, в частности с наличием 1,4-хинонной группы. Поэтому он предпринял систематическое изучение различных типов неактивных красителей и сделал важное открытие, что кубовые красители, обладающие основным характером, не ослабляют волокно вследствие наличия в их молекуле пиридинового или пиримидинового колец.<sup>123</sup> Так, антантрон, 2,3,7,8-добензпирен-1,6-хинон, алло-, мезо-нафтодиантрон и пирантрон, значительно ослабляющие волокно, становятся совершенно неактивными после присоединения одного или нескольких пиридиновых колец; примерами являются красители III, IV, V, VI.



Дальнейшим следствием введения пиридинового или пиримидинового колец является повышение растворимости, сродства и эгаллизирующей способности и уменьшение стойкости к щелочным обработкам. Кубовые красители из церамидонина (VII) неактивны, но не имеют практического значения из-за малой светопрочности. Это

<sup>123</sup> Z. angew. Chem. 52, 269 (1939).

показывает, что светопрочность не обязательно связана с отсутствием ослабляющего действия на волокно. Кунц нашел, однако, что более высокая светопрочность флавантрона (или диазапирантрона) в сравнении с его карбоциклическим аналогом — пирантроном должна быть приписана наличию атомов азота в цикле и что это вообще верно для красителей, производных азобензантрона, пиридинодобензопиренхинона и других групп красителей, более прочных к свету, чем аналогичные карбоциклические соединения. Если NH-группу в молекуле индантрона или антрахинонакридонов заместить атомом серы или кислорода, то светопрочность красителей ухудшается.

Для образования красителей, не ослабляющих волокно, не обязательно, чтобы в конденсированную кольцевую систему входили пиридиновое, пирамидиновое или другие азотсодержащие ядра; такое же действие оказывает азотсодержащий гетероцикл, введенный в качестве внешней группы, а ациламиноантрахиноны, у которых кислотным остатком являются производные пиридина, хинолина, акридина и акридона, не разрушают волокна. С другой стороны, желтые и оранжевые красители с триазиновым кольцом в молекуле, полученные конденсацией аминокантрахинонов с хлорангидридом циануровой кислоты, являются активными катализаторами действия света на целлюлозу.<sup>124</sup> Цианоновый оранжевый 6R (1-амино-4-метоксикантрахинон, обработанный хлорангидридом циануровой кислоты) более активен, чем Алголевый желтый WG. Имеются также и другие примеры, противоречащие гипотезе Кунца; так, Алголевый желтый GC и Индантреновый желтый GF являются триазоловыми производными, но несмотря на это ослабляют волокно.

На основании исследований Кунца фирма IG ввела в свой ассортимент кубовых красителей два ценных красителя: Индантреновый желтый 4GK и 7GK, представляющие собой очень светопрочные (6—7) пиримидантроны, не ослабляющие волокна. Считалось, что сильное поглощение в области 3600—4000 Å связано с фотохимической активностью желтых и оранжевых кубовых красителей и было показано, что безопасный краситель Индантреновый ярко-оранжевый GK обладает незначительным поглощением в области 3600—4000 Å.<sup>92</sup> Однако активный краситель 1-бензоламиноантрахинон (Алголевый желтый WG), равно как Индантреновый желтый 4GK и Индантреновый желтый 7GK, имеет аналогичную кривую поглощения (рис. 1), а пиримидантроны обладают значительно более высокой интенсивностью поглощения в области 4200—4500 Å.<sup>125</sup>

Сопоставление экспериментальных данных и теоретических соображений приводит к заключению, что активность красителя в

отношении фотохимического окисления целлюлозы зависит от совокупности ряда факторов, одним из которых является цвет. Шаффер<sup>126</sup> обратил внимание на большую скорость реакций окисления и восстановления, сопровождающихся переносом одного электрона, в противоположность медленно протекающим ионным реакциям, сопровождающимся одновременным переносом двух электронов, как, например,  $Ti^{+} \rightarrow Ti^{+++}$  или  $J_2 \rightarrow 2J^{-}$ . Он объясняет каталитическую активность хинонов их способностью к присоединению единичных электронов и отмечает связь между этим свойством обратимых органических окислительно-восстановительных систем и восстановлением кислорода в перекись водорода в процессах биологического окисления. Образование семихинонов, по-видимому, также имеет значение при фотохимическом разрушении целлюлозы в присутствии производных антрахинона, влажности и щелочи, оказывающих заметное влияние на этот процесс. Михаэлис и Смит постулировали следующее общее положение: «сопротивляемость органических соединений действию окислителей обусловлена

тем, что окисление может протекать с измеримой скоростью только в две последовательные одновалентные стадии и, следовательно, только если возможно образование промежуточного свободного радикала». <sup>127</sup> Поэтому окисление протекает быстро при наличии резонансной стабилизации радикалов семихинона. Эпльтон и Гик на основании окислительно-восстановительного титрования кубового красителя убедились в том, что в некоторых случаях происходит промежуточное образование семихинонов.<sup>128</sup> Особенно наглядно визуальное доказательство в случае Индантренового золотисто-желтого GK (2,3,7,8-добензпирен-1,6-хинона), который дает чисто красный куб дигидросоединения и синий семихинон. Предполагается, что окислительно-восстановительный потенциал хинона, который, как известно, является мерой его окислительной активности, и стабильности анионоидного семихинона связаны с ускорением фотохимического окисления целлюлозы некоторыми антрахиноно-

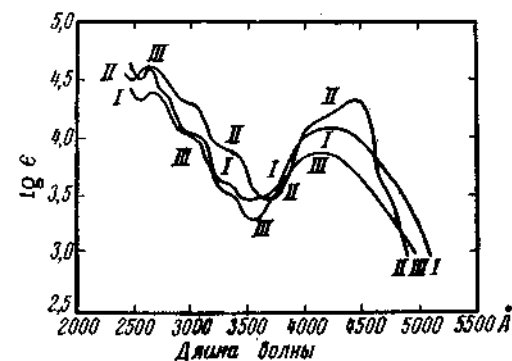


Рис. 1. Спектры поглощения: I — Индантренового желтого 4GK; II — Индантренового желтого 7GK; III — α-Бензаминантрахинона (в целлюлозольве).

<sup>124</sup> J. Phys. Chem. 40, 1021 (1936).

<sup>127</sup> Ann. Rev. Biochem. 7, 6 (1938).

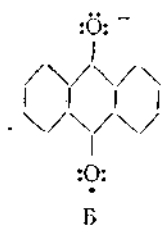
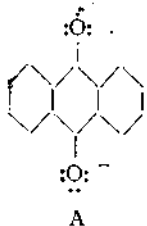
<sup>128</sup> Trans. Faraday Soc. 37, 45 (1941); ссылки на литературу по образованию семихинонов антрахиноновых кубовых красителей см. в гл. XXX.

<sup>124</sup> Блинов, Текст. пром. 5, № 11—12, 47 (1945).

<sup>125</sup> Senthakur, Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci. 32A, 240 (1950).

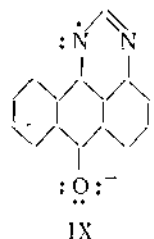
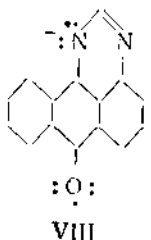
выми кубовыми красителями, так же как и характеристики поглощения света этими красителями, определяющие необходимое количество кванты энергии.<sup>23</sup>

Анион семихинона из антрахинона стабилен ввиду эквивалентности обеих структур: А и Б.

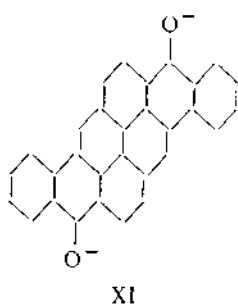
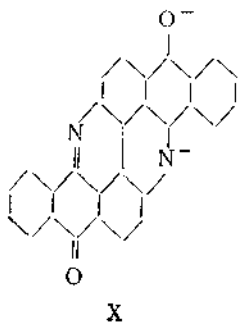


Желтые красители, например Индантеновый желтый FFRK и Антрафлавои очень активны, и можно написать четыре эквивалентные структуры для иона семихинона дигидросоединения.

Стабильность иона семихинона пиримидантрона должна быть относительно мала, поскольку структуры VIII и IX



не эквивалентны; поэтому производные пиримидантрона — Индантеновый желтый 4GK и 7GK сравнительно инертны как катализаторы фотохимического окисления целлюлозы. Различие между Флавантроном и Пирантроном, заключающееся в том, что последний более активен, как ослабитель волокна, может быть объяснено таким же образом. Анионы нормальных лейко- (или дигидро-) производных Флавантрона и Пирантрона имеют строение X и XI<sup>128</sup>.



так что атомы кислорода и азота в молекуле Флавантрона, в противоположность двум атомам кислорода в молекуле Пирантрона, участвуют в восстановительном процессе. Таким образом ион семихинона Пирантрона стабилизирован вследствие резонанса между эквивалентными структурами, у которых неподеленный электрон находится у того или у другого атома кислорода, в то время как две структуры, участвующие в резонансе иона семихинона Флавантрона, не эквивалентны, поскольку в одной неподеленный электрон находится у атома кислорода, а в другой — у атома азота. Хотя качественное доказательство образования семихинона во время окисления нормального лейкосоединения было получено в обоих случаях,<sup>128</sup> однако весьма вероятно, что ион семихинона Пирантрона обладает значительно большей стабильностью.

При проведении потенциометрического титрования, при котором раствор железосинеродистого калия прибавляется к забуференному раствору, содержащему хлопок, окрашенный кубовым красителем и затем восстановленный на волокне при помощи небольшого избытка гидросульфита, окислительно-восстановительный потенциал системы может быть определен при желаемом pH,<sup>129</sup> хотя это и связано с рядом экспериментальных трудностей. По величинам окислительно-восстановительных потенциалов, полученных при постепенном окислении восстановленного красителя, для каждого красителя может быть определена характерная величина потенциала ( $E_c$ ), которая и была установлена для большого числа кубовых красителей. На основании величины  $E_c$  в темноте и на свету можно предсказать характеристику ослабляющей активности красителя; неактивные красители вызывают незначительное изменение  $E_c$  или совсем не влияют на него, активные красители сильно изменяют  $E_c$ . Чем активнее краситель, тем больше изменение  $E_c$ . Определяя изменение  $E_c$  при более высоком значении pH (например, 12,6), можно предсказать также активность красителя на хлопке в присутствии щелочи.<sup>129</sup> Однако воспроизвести условия опыта, по-видимому, не легко, поскольку Тернер установил,<sup>77</sup> что Гедфильд получил одинаковые величины потенциалов в темноте и при освещении.

При изучении спектров поглощения таких веществ, как тетрафенилгидразин, оксазин, тиазин и лейкопроизводные Метиленового голубого в «твердом» растворителе (например, в смеси эфира, изопентана и спирта при  $\sim 90^\circ \text{K}$ ), Люис<sup>130</sup> нашел, что под действием света молекула может диссоциировать на два радикала, два иона — положительный и отрицательный и на положительный ион и электрон. Таким образом, отнятие электрона от молекулы трифениламина приводит к образованию иона свободного радикала

<sup>129</sup> Wally, Preston, Schofield, Turner, J. Soc. Dyers Colourists 61, 245 (1945).

<sup>130</sup> Lewis, Lipkin, JACS 64, 2801 (1942); Lewis, Bigeleisen, JACS 65, 2424, 2426 (1943).

$(C_6H_5)_3N + h\nu \rightarrow (C_6H_5)_3N^+ + e^-$ .<sup>130</sup> В некоторых случаях последний тип диссоциации или фотоокисления дает семихины, идентичные полученным Михаэлисом при химическом окислении. Действие света на раствор смеси флуоресцирующего красителя и восстановителя может вызвать выцветание красителя или обратимое или необратимое окисление восстановителя. Для объяснения первичных химических реакций был предложен механизм переноса электронов.<sup>131</sup> Фотохимическая активность некоторых сортов окиси цинка была связана с тем фактом, что окись цинка не обладает флуоресценцией в видимом свете при комнатной температуре после облучения ультрафиолетовым светом. Было высказано предположение, что богатая энергией часть солнечной радиации является источником фотохимической энергии, в то время как в тех сортах окиси цинка, которые обладают сильной желтой флуоресценцией, энергия рассеивается в виде излучения с более низким уровнем<sup>132</sup> энергии. Между флуоресценцией и фотосенсибилизацией существует сложная зависимость;<sup>133</sup> поэтому интересно изучить флуоресценцию активных кубовых красителей в присутствии целлюлозы.

Приведенный обзор показывает, что имеющиеся ограниченные данные не позволяют ни установить зависимость между химическим строением антрахиноновых кубовых красителей и их активностью как катализаторов фотохимического разрушения целлюлозы, ни прийти к окончательному заключению о механизме этих реакций. Поэтому необходимо накапливать дальнейшие данные об активности химически чистых красителей известного строения, а также о других свойствах этих красителей — спектрах поглощения, флуоресцентной радиации, окислительно-восстановительных потенциалах и образовании семихинонов.

<sup>130</sup> Weiss, Trans. Faraday Soc. 42, 133 (1946); Evans, Trans. Faraday Soc. 42, 101 (1946).

<sup>132</sup> Winter, Nature 163, 326 (1949).

<sup>133</sup> Franck, Livingston, J. Chem. Phys. 9, 184 (1941).

## Глава XLI

### ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКИМ СТРОЕНИЕМ КРАСИТЕЛЕЙ И СУБСТАНТИВНОСТЬЮ

В основе обычных процессов крашения<sup>1,2,3</sup> лежит способность текстильного волокна абсорбировать красители из водных растворов и удерживать их. Природа явления абсорбции, или «субстантивности», красителей представляет теоретический интерес и имеет большое практическое значение, но она не привлекла к себе того внимания, которого заслуживает. Необходимы более широкие экспериментальные исследования в этой области и накопление большого количества точных данных об абсорбции красителей различными типами природных и синтетических волокон. При изучении механизма крашения должно быть принято во внимание химическое строение и тонкая структура волокна, химическое строение красителя и структура его водного раствора, а также влияние добавляемых веществ и условия обработки в процессе крашения. Учитывая различие между физическими и химическими свойствами волокон разных видов, например хлопка, вискозы, ацетилацеллюлозы, шерсти и нейлона, и большое многообразие в строении и свойствах многочисленных красителей, доступных в настоящее время, ясно, что единая теория крашения не может объяснить все процессы крашения. Исчерпывающее рассмотрение вопроса, особенно с физико-химической точки зрения,<sup>1,2,3</sup> выходит за пределы данной книги, и предлагаемый обзор в основном посвящен особенностям строения молекул красителей, которые, по-видимому, связаны с субстантивностью по отношению к хлопку<sup>4</sup> и шерсти, основным типам целлюлозного и протеинового волокон.

Субстантивность не является абсолютным свойством и ее трудно определить количественно. Между субстантивными и несубстантивными красителями нет резкой грани. Рутгли<sup>5</sup> применил метод, при помощи которого, пользуясь произвольными эталонами, можно выразить субстантивность в числах. Сначала в стандартных условиях определяется абсорбция красителя, а затем измеряемая десорбция,

<sup>1</sup> Последние данные по теории крашения см. Valko, Physical Chemistry of Dyeing в книге Alexander, Colloid Chemistry, т. VI, New York, 1946.

<sup>2</sup> Vickerstaff, The Physical Chemistry of Dyeing, London, 1950.

<sup>3</sup> Meggy, Developments in the theory of dyeing, J. Soc. Dyers Colourists, 66, 510 (1950).

<sup>4</sup> Venkataraman, Presidential Address, Chemistry Section, Indian Science Congress, 1945.

<sup>5</sup> J. Soc. Dyers Colourists, Jubilee, т. 77 (1931).

или «сход», в виде количества красителя, удаляемого при стандартной мыловке. Субстантивность определяется как разность между величинами абсорбции и десорбции, причем обе величины выражаются в процентах от начального количества красителя в красильной ванне. Метод Руггли произволен и непригоден для точной характеристики субстантивности, поскольку крашение является обратимым процессом, а десорбция при мыловке вводит дополнительные ненужные осложнения. Обратимость процесса крашения была доказана различными путями; миграция красителя от более интенсивно окрашенных частей волокнистого материала к слабее окрашенным приводит к равномерной окраске; поэтому способность красителя мигрировать является важным свойством, и ее определение является одним из испытаний, которым обычно подвергают красители. Для того чтобы можно было сравнить величины субстантивности ряда красителей, необходимо измерять абсорбцию в строго определенных и тщательно контролируемых условиях<sup>6</sup> и результаты выражать в виде изотерм абсорбции; тогда субстантивность может быть определена на основании термодинамического анализа равновесного крашения. Если краситель абсорбирован в равновесных условиях, то сродство, или субстантивность, красителя может быть определено как изменение свободной энергии. Для практических целей термины «сродство», или «субстантивность» применяются не вполне точно для обозначения количества красителя, абсорбированного в практических условиях крашения, когда равновесие, возможно, и не достигнуто. В физико-химическое изучение крашения включается также измерение скорости крашения, которое зависит от энергии активации процесса.

Необходимо работать с образцами красителей аналитической чистоты; ввиду того, что до 1930 г. на это обращалось мало внимания, старые исследования в основном утратили свое значение. Продажные прямые красители для хлопка содержат от 20 до 70% красителя; более высокая степень чистоты достигается редко, но встречаются красители с концентрацией даже ниже 20%. Обычными разбавителями, вводимыми в красители в процессе их производства или добавляемыми для установки на тип или для улучшения растворимости, являются хлористый натрий, сульфат и карбонат натрия. Вследствие чувствительности коллоидных систем к загрязнению, особенно к электролитам, для определения субстантивности красителя их необходимо полностью очистить от этих неорганических солей, а также от органических промежуточных и побочных продуктов.<sup>7</sup>

Для красителей, имеющих сродство к хлопку, шерсти и шелку, характерна диссоциация в водном растворе. У прямых красителей для хлопка и кислотных красителей, обычно являющихся натрие-

выми солями сульфокислот, окрашен аннон. Лейкопроизводные кубовых красителей в щелочном растворе, сернистые красители в растворах сернистого натрия и щелочные растворы фенольных и енольных компонент, применяемых для ледяного крашения, ионизированы. Основные красители представляют «ониевые» соли, у которых окрашен катион. Шелк и шерсть обладают сродством к анионам кислотных красителей и к катионам основных красителей. Весьма вероятно, что хлопок абсорбирует анионы прямых красителей, а не молекулы красителя в целом; но когда крашение закончено, краситель находится на волокне в виде нейтральной натриевой соли.

Хлопок, шерсть и другие текстильные волокна состоят из линейных высокомолекулярных полимеров. Длинные макромолекулы соединены в почти параллельные пучки или мицеллы; кроме таких областей кристаллического характера имеются и области аморфного строения, которые также состоят из длинных цепных молекул. Общая картина процесса крашения примерно одинакова для всех волокон, за исключением конечной стадии — способа закрепления красителя на волокне — различие, обусловливаемое различием в химическом строении хлопка, шерсти и других волокон. Если волокно, не содержащее гидрофобных составных частей, поместить в воду, то оно смачивается, вода поглощается и волокно набухает под действием осмотического давления. Если речь идет о водном растворе красителя, то степень смачивания и абсорбции будет зависеть от природы красителя и волокна и от температуры. Рентгеновский анализ набухания волокон показал, что кристаллическая ориентация цепей молекул в мицеллах остается неизменной, так что вода проникает главным образом в межмицеллярные аморфные области.<sup>8</sup> Таким образом в межмицеллярных областях образуются поры и каналы диаметром порядка 20—100 Å, они достаточно велики для того, чтобы в них могли проникнуть молекулы красителя, которые диффундируют вдоль каналов и абсорбируются молекулами целлюлозы в межмицеллярных областях; таким образом обеспечивается ровное крашение, как это видно при рассмотрении окрашенного волокна под микроскопом. Конечная стадия процесса крашения должна представлять собой своего рода взаимодействие между волокном и красителем; эта стадия должна рассматриваться отдельно для хлопка и для шерсти.

Можно провести некоторую аналогию<sup>5</sup> между зависимостью субстантивности по отношению к текстильным волокнам и физиологического действия от химического строения, хотя физиологическое действие органических соединений несравненно более специфично. Обсуждая строение молекул и специфическое биологическое действие в связи с некоторыми явлениями иммунологии, Паулинг<sup>9</sup> пришел к выводу, что основными силами притяжения, действующими

<sup>6</sup> Neale, J. Colloid Sci. 1, 371 (1946).

<sup>7</sup> О методах см. гл. XI и XLII.

<sup>8</sup> Katz, Physik. Z. 25, 321 (1924).

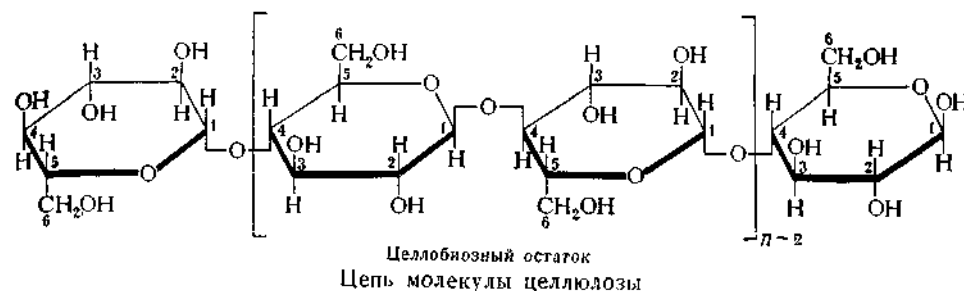
<sup>9</sup> XI международный конгресс чистой и прикладной химии, 1947.

щими между антигенами и антителами, «являются общие силы Ван-дер-Ваальса (электронные дисперсионные силы), силы, называемые силами водородной связи, и электростатические силы между положительно и отрицательно заряженными ионизированными группами». Так же можно охарактеризовать и действие сил притяжения между красителями и волокнами, но оно ограничено тем, что в целлюлозных волокнах электростатические силы между ионизированными группами способны проявляться лишь в той мере, в какой группы могут подвергаться диссоциации.

### СТРОЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ<sup>10-13</sup>

Целлюлоза является скелетным веществом растений и в очень чистой форме встречается в виде хлопкового волокна. После тщательной очистки от всех посторонних веществ она имеет эмпирическую формулу ангидрида гексозы  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Ее физические и химические свойства показывают, что она является высокомолекулярным соединением. Она не растворима в обычных растворителях и растворяется лишь в некоторых специальных растворителях, например в водных растворах гидроокиси меди-аммония, роданида кальция и гидроокиси дибензилдиметиламмония, вызывающих набухание волокнистого вещества. Размеры молекул колеблются в широких пределах, не только в целлюлозе, выделенной из различных источников, но даже в одном и том же образце, приготовленном, например, из хлопковых волокон. Молекулярные веса, определенные химическим методом по концевым группам и разными физическими методами, например методом определения вязкости по Штаудингеру или определением равновесной седиментации в ультрацентрифуге по Кремеру, колеблются от 100 000 до величины в 20 раз большей. Соответствующая величина степени полимеризации (С. П.), представляющая собой значение  $n$  в формуле  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , колеблется от 600 до 10 000. С. П. целлюлозы в хлопковом волокне только с первичными и с вторичными и вторичными стенками составляют соответственно в среднем 5940 и 10650.<sup>13</sup> Поэтому следует учитывать, что результаты количественного изучения свойств целлюлозы относятся к соединению с средним молекулярным весом. При кислотном гидролизе целлюлозы получается примерно количественный выход глюкозы, которая, по-видимому, является основной молекулой, из которой построена макромолекула целлюлозы. При ацетоллизе (действие уксусного ангидрида и серной кислоты) может быть получен с 40%-ным выходом промежуточный продукт — дисахарид целлобиозы, выделяемой в виде октаацетата. Целлобиоза представляет собой  $\beta$ -4-глюкозидоглюкозу, а целлюлоза — полисахарид, в котором

длинные ряды остатков глюкозы связаны в цепь так же, как в целлобиозе.<sup>14</sup> Все известные свойства и характер целлюлозы,



включая рентгенограммы,<sup>15</sup> согласуются с таким цепным строением.<sup>12</sup> Хэвортс, а также Мейер и Миш<sup>16</sup> предложили для целлюлозы модель, изображенную на рис. 1 и 2.

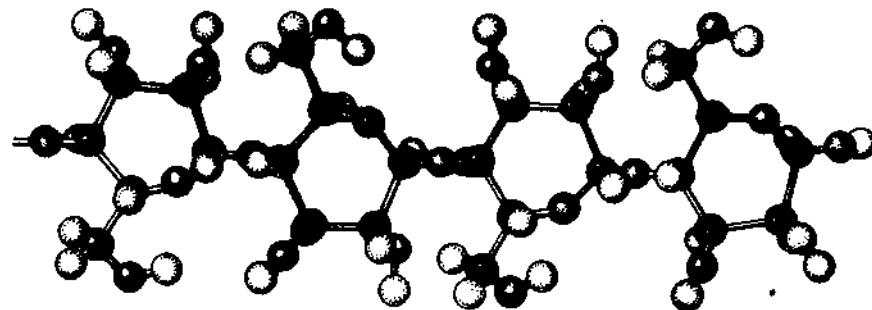


Рис. 1. Модель молекулы целлюлозы (Хэвортс).

На рис. 3 приведены два вида атомарной модели целлюлозы,<sup>17</sup> которые указывают на плотную упаковку атомов, пространственные затруднения у кислородных мостиков и непланарную конфигурацию молекулы.

Химическая реакционная способность целлюлозы в отношении молекул красителя должна быть связана скорее с наличием оксигрупп, чем глюкозидных кислородных атомов, поскольку первые значительно более доступны для взаимодействия. Потеря сродства к прямым красителям для хлопка при превращении целлюлозы в сложный эфир, например в ацетат, выявляет роль гидроксильных групп при связывании красителя с целлюлозой. Применяя технику, использовавшуюся Клотцем, Уокером и Пиваном<sup>18</sup> для

<sup>14</sup> Haworth, *Helv. Chim. Acta* 11, 534 (1928); Freudenberg, *Braun, Ann.* 460, 288 (1928); 461, 130 (1928);

<sup>15</sup> Mark, Meyer, *Ber.* 61, 593 (1928).

<sup>16</sup> *Helv. Chim. Acta* 20, 232 (1937); *Ber.* 70 266 (1937).

<sup>17</sup> Ott в книге *The Chemistry of Large Molecules*, стр. 250, New York, 1943.

<sup>18</sup> *JACS* 68, 1486 (1946).

<sup>10</sup> Ott, *Cellulose and Cellulose Derivatives*, New York, 1943.

<sup>11</sup> Hermans, *Physics and Chemistry of Cellulose Fibres*, Amsterdam, 1949.

<sup>12</sup> См. также гл. VI.

<sup>13</sup> Hessler, Merola, *Berkley, Textile Research J.* 18, 628 (1948).

исследования растворов протеинов, Престон<sup>19</sup> изучил способность различных водорастворимых полимеров, содержащих гидроксильные эфирные группы (например, метилцеллюлозы, поливинилового спирта и продукта полимеризации окиси этилена, карбовоска), со-

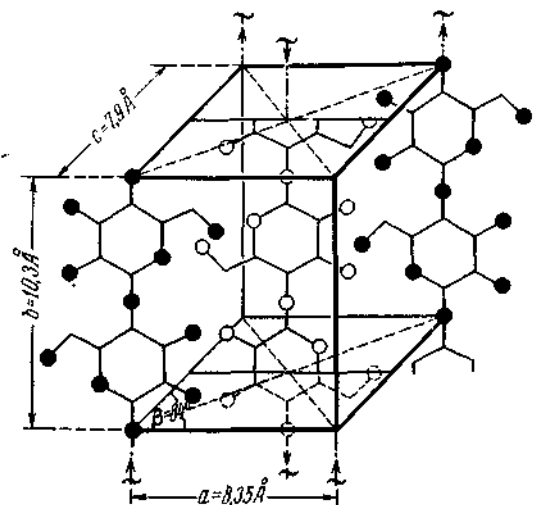


Рис. 2. Модель молекулы целлюлозы (Мейер и Мнш).

единяться с прямыми красителями. Для этого растворы полимеров помещали в коллоидный мешочек, погруженный в раствор красителя. Престон получил таким образом доказательство соединения прямых красителей с веществами, содержащими оксигруппы в молекуле, но не эфирные группы. На этом основании он предположил,

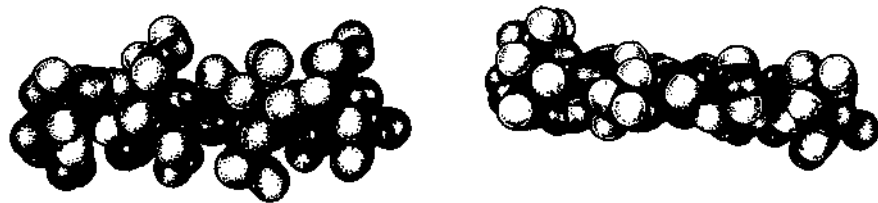


Рис. 3. Виды атомарной модели целлюлозы (Отт).

что образование водородной связи между прямыми красителями и целлюлозой обусловлено оксигруппами, а не глюкозидными атомами кислорода; из рассмотрения цепной молекулы целлюлозы следует, что, не считая двух крайних остатков глюкозы, в каждом из повторяющихся остатков  $\beta$ -глюкозы содержатся одна первичная и

<sup>19</sup> Marshall, Peters, J. Soc. Dyers Colourists 63, 446 (1947); см. также Peters, Vickerstaff, Proc. Roy. Soc. London 192A, 292 (1948).

две вторичные спиртовые группы. Относительная восприимчивость первичных и вторичных спиртовых групп в углеродной цепи целлюлозы к воздействию реагентов меняется в зависимости от природы реагента и условия реакции.<sup>20</sup> Оксигруппы в положениях 2 и 3 каждого остатка глюкозы, очевидно, реагируют с медно-аммиачным раствором с образованием растворимого комплекса.<sup>21</sup> Если остаток  $\beta$ -глюкопиранозы расположен в форме «ненапряженного кресла по Саксе»<sup>22</sup>, то угол между оксигруппами в положении 2, 3 благоприятствует комплексообразованию.<sup>21</sup> В некоторых реакциях более активной оказывается первичная оксигруппа.<sup>23</sup> Считается, что начальная сорбция (до 10% относительной влажности) целлюлозой вызывается главным образом первичными спиртовыми группами.<sup>24</sup> Как известно на примере простых спиртов, этерификация ангидридами кислот протекает быстрее в случае первичных спиртов. Первичные оксигруппы целлюлозы этерифицируются *n*-толуолсульфокислотой быстрее, чем оксигруппы в положениях 2 и 3; последняя реагирует особенно медленно.<sup>25</sup> Нитрование целлюлозы в четыреххлористом углероде в присутствии четырехоксида азота дает мононитрат, причем реакция нитрования, по-видимому, в значительной мере ограничивается первичными оксигруппами.<sup>25</sup> Следует ожидать, что любое расщепление целлюлозы, при котором происходит укорочение цепи молекулы, повлияет на абсорбцию красителя вследствие изменения тонкой структуры и коллоидно-химических свойств волокна. Даже при окислении целлюлозы, при котором некоторые из первичных спиртовых групп превращаются в альдегидные или карбоксильные группы без значительного изменения длины цепи, наблюдается заметное снижение сродства красителей к целлюлозе. В молекуле тщательно очищенной целлюлозы имеется небольшое число карбоксильных групп, образовавшихся, вероятно, в результате окисления потенциальных альдегидных групп на одном из концов цепи. Поведение природной целлюлозы в процессе крашения до некоторой степени зависит от содержания карбоксильных групп в молекуле; большое влияние на абсорбцию красителя оказывает также окисление нескольких первичных спиртовых групп до карбоксильных. Применяя в качестве окислителя двуокись азота, Кеньону<sup>26</sup> удалось приготовить оксидцеллюлозу, сохранившую волокнистую структуру целлюлозы, причем окисление ограничивалось

<sup>20</sup> См. также Heuser, Textile Research J. 20, 828 (1950); Timell, Svensk Papperstidn. 52, 107 (1949); Sönnerskog, ibid. 51, 50 (1948).

<sup>21</sup> Reeves, JACS 71, 212 (1949); Science, 99, 148 (1944).

<sup>22</sup> Peirce, Nature 154, 398 (1944). Asbury, Davies, Nature 154, 84 (1944).

<sup>23</sup> Mahoney, Purves, JACS 64, 9, 15 (1942); см. также Heuser, Heath, Shockley, JACS 72, 670 (1950).

<sup>24</sup> Purves и сопр., JACS 66, 66 (1944).

<sup>25</sup> Kenyon и сопр., JACS 69, 355 (1947).

<sup>26</sup> Kenyon и сопр., JACS 64, 121 (1942) и далее.



главным образом первичными спиртовыми группами. Оксигеллюлоза Кеньона не обладает сродством к прямым красителям для хлопка. Однако прежде чем сделать окончательные выводы, надо систематически изучить сродство к красителям кислотных оксигеллюлоз других типов (например, оксигеллюлозы с карбоксильными группами в положении 2 и 3,<sup>27</sup> полученной окислением целлюлозы наддидной кислотой — хлоритом).<sup>28</sup>

### СТРУКТУРА ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ВОЛОКНА

Важной характеристикой для строения стенок клеток целлюлозных волокон является их субмикроскопическая пористость, проявляющаяся, например, в том, что плотность хлопкового волокна (1,05), вычисленная из измеренного микроскопическим методом объема волокна, приблизительно на 30% меньше, чем плотность (1,55 или больше), определенная методом пловучести.<sup>11</sup> При погружении волокна в воду оно подвергается поперечному набуханию (~25% для хлопка и 50—70% для вискозы), в то время как его длина остается практически неизменной (набухание по длине составляет 1% для хлопка и 2—5% для вискозы). По способности к набуханию и по другим свойствам, например оптическим, волокно является анизотропным.<sup>29</sup> В целлюлозных волокнах имеются каналы, достаточно большие для того, чтобы в них могли проникать молекулы красителя; кроме того, диффузия красителя в волокно облегчается вследствие набухания, и скорость проникновения красителя зависит от степени набухания и величины молекулы красителя. Рентгенографическим методом невозможно определить диаметр вакуол в волокне, и эти определения были сделаны только косвенным путем. На основании изучения отношения хлопка к влажности установлено, что диаметр наименьших пор равен примерно 13 Å.<sup>30</sup> По скорости потока воды, проходящей через вискозные мембраны, было определено, что диаметр пор вискозы в ненабухом состоянии составляет менее 5 Å, но увеличивается до 20—30 Å при обычном набухании и до 100—150 Å при набухании в растворе едкого натра. Молекулы красителя могут проникать в капилляры волокна только тогда, когда оно находится в набухом

<sup>27</sup> Nevell, J. *Textile Inst.* **39**, T118 (1948); Rutherford, Minor, Martin, Harris, *J. Research Natl. Bur. Stand. U. S.* **29**, 131 (1942).

<sup>28</sup> См. также Neale, Stringfellow, *J. Soc. Dyers Colourists* **56**, 17, 21 (1940).

<sup>29</sup> О субмикроскопической структуре стенок ячейки см. Frey-Wyssling, *Science Progress* **34**, 249 (1939).

<sup>30</sup> Urquhart, Williams, *J. Textile Inst.* **15**, T433 (1924). См. также Frey-Wyssling, *Kolloid Z.* **85**, 148 (1938). Измерения сорбции азота хлопковым лигнером, пропитанным холодным 10% ным раствором едкого натра, показывают, что максимальный диаметр пор равен 40 Å, а поверхность равна 71,3 м<sup>2</sup>/г; Hunt, Blaine, Rowen, *Textile Research J.* **20**, 43 (1950).

состоянии.<sup>31</sup> В большинстве экспериментальных работ по теории крашения целлюлозы применялись пленки из регенерированной целлюлозы. При изучении распределения воды было вычислено, что средний диаметр пор в такой пленке равен 40—60 Å.<sup>1,32</sup> Размеры пор в вискозных волокнах, вычисленные на основании данных о равновесной абсорбции красителей и о двойной рефракции, оказались порядка 30—50 Å.<sup>33,34</sup> По-видимому, в природных целлюлозных волокнах имеются хотя бы несколько субмикроскопических пространств размером 100 Å, поскольку рентгенографический анализ волокон, в стенках клеток которых было предварительно осаждено коллоидальное золото и серебро, обнаружил наличие частиц металла диаметром около 100 Å.<sup>35</sup>

Цепная молекулярная структура целлюлозы, выведенная химическим путем, была подтверждена и уточнена рентгеновским анализом.<sup>10,17</sup> Вычисленная длина остатка целлюлозы составляет 10,3 Å; в рентгенограмме волокна контуры также повторяются через равные интервалы. На основании дифракционных фоторентгенограмм можно сделать вывод о диагональном спиралевидном расположении молекулы целлюлозы, причем остаток целлюлозы в нижней половине повернут по отношению к другому на 180°, что допускает наличие необходимой 1,4-связи. Расстояние в 10,3 Å, отделяющее повторяющиеся контуры, представляет собой, например, расстояние между двумя первичными спиртовыми группами, расположенными на одной стороне; это расстояние существенно для определения строения красителей, которые могут связываться с цепями целлюлозы. Кристаллическое состояние целлюлозы меняется в зависимости от ее происхождения и обработки, которой подвергается исходный материал. У природных волокон наблюдается высокая степень кристалличности, целлюлозные цепи расположены почти параллельно оси волокна. В кристаллической структуре, предложенной Мейером и Мишем,<sup>6</sup> цепи идут попеременно в противоположных направлениях и смежные цепи соединены друг с другом водородной связью.<sup>36</sup> Природная целлюлоза и гидратированная или мерсеризованная целлюлоза существуют в двух кристаллических модификациях; обе формы могут переходить одна в другую и химически идентичны. Мерсеризованная целлюлоза обладает большей абсорбционной способностью вследствие уменьшения кристалличности.

<sup>31</sup> Morton, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 262 (1935).

<sup>32</sup> McBain, Kistler, *Trans. Faraday Soc.* **26**, 157 (1930).

<sup>33</sup> Preston, Kapadia, *J. Soc. Dyers Colourists* **63**, 434 (1947).

<sup>34</sup> Preston, Mhatre, Narasimhan, *J. Soc. Dyers Colourists* **65**, 17 (1949).

<sup>35</sup> Frey-Wyssling, *Protoplasma* **27**, 372 (1937).

<sup>36</sup> См., однако, Hermans, *Kolloid-Z.* **102**, 169 (1943).



Кристаллиты или мицеллы волокна обладают большой длиной в направлении оси волокна и относительно узки в перпендикулярном направлении; кристаллиты китайской крапивы имеют в длину не менее  $600 \text{ \AA}$ , что соответствует цепи, состоящей более чем из 100 глюкозных остатков, а ширина их около  $55 \text{ \AA}$ , что соответствует 100—200 целлюлозным цепям; размер мицелл вискозы порядка  $350 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$ .<sup>37</sup> Однако волокно состоит не только из этих кристаллитов, и на основании рентгеновского анализа становится ясным, что кристаллиты включены в аморфные или беспорядочные области. Данная молекулярная цепь может проходить через кристаллическую область, входить в неупорядоченную фазу, проходить через нее и входить во второй кристаллит (рис. 4).<sup>38</sup> Таким образом

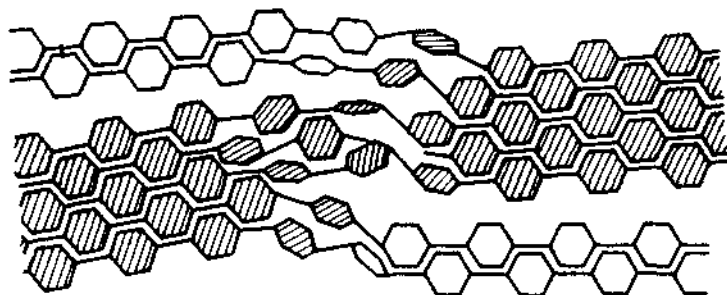


Рис. 4. Схема целлюлозных цепей, относящихся частично к кристаллической и частично к неупорядоченной областям (Марк).

существуют непрерывные переходы между кристаллическими и неупорядоченными областями. Поскольку реакционная способность целлюлозы в основном сосредоточена в аморфных областях, были сделаны попытки оценить соотношение кристаллических и аморфных областей в волокне различными методами. Однако определение кристаллических и аморфных областей недостаточно точно, поскольку не весь межмицеллярный материал расположен беспорядочно.

В молекуле целлюлозы имеется большое число водородных связей, которые обеспечивают образование перекрестных связей, определяющих тонкую структуру волокна (рис. 5). Кристалличность волокна и число водородных связей взаимосвязаны. В волокне

китайской крапивы большая часть оксигрупп участвует в образовании водородных связей.<sup>39</sup> Хотя неупорядоченные области целлюлозного волокна также представляют собой структуры с водородными связями, но из различия в реакционной способности мицеллярных и межмицеллярных областей по отношению к воде, щелочам, кислотам, красителям и другим реагентам ясно видно различие между числом и стабильностью водородных связей в этих областях. Обработка щелочами в условиях мерсеризации приводит к разрыву водородных связей во всем волокне; в мерсеризованном хлопке достигаемая водопоглощением влажность и абсорбция красителей



Рис. 5. Тонкая структура целлюлозы (Марк).

усиливаются вследствие большей доступности оксигрупп. В процессе крашения разрывается относительно малое число водородных связей, принадлежащих молекулам целлюлозы в неупорядоченных областях и, возможно, оксигруппам молекул, расположенных в наружном слое кристаллической зоны волокна. Некоторые водородные связи между молекулами целлюлозы заменяются водородными связями между целлюлозой и красителем. На основании ряда соображений можно считать совершенно невероятным проникновение молекул красителя в кристаллиты с разрывом некоторых водородных связей, соединяющих цепи целлюлозы, и заменой их новыми водородными связями между целлюлозой и красителем. Рентгенограммы окрашенных хлопка и регенерированной целлюлозы показывают, что крашение не влияет на строение волокна.<sup>1</sup>

О значении водородной связи в процессе крашения свидетельствует тот факт, что в молекулах всех красителей содержится атом азота и (или) атом кислорода. Наличие неподеленных электронов у этих атомов и amino-, азо-, окси-, карбоксильных, амидных и других группах в значительной мере определяет сродство красителей к целлюлозе. Поэтому субстантивность красителя прежде всего определяется числом и прочностью водородных связей, в образовании которых краситель участвует. Однако для того чтобы молекулы красителя могли приблизиться к тем местам в структуре целлюлозы, в которых эти связи могут возникнуть, молекула красителя должна обладать определенными формами и размерами.

<sup>37</sup> Hengstenberg, Mark, Z. Krist. 69, 271 (1928).  
<sup>38</sup> Mark в книге The Chemistry of Large Molecules, New York, 1943, см. также Ward (мл.), Textile Research J. 20, 6 (1950); Howson, Textile Research J. 19, 152 (1949), попытался определить "доступность" и "кристалличность" целлюлозного волокна на основании измерений величины равновесной влажности; Friette, Haile, Mark, J. Am. Chem. Soc. 70, 1107 (1948), использовали реакцию обмена водород — дейтерий между гидроксильными группами целлюлозы и  $D_2O$ .

<sup>39</sup> Ellis, Bath, JACS 62, 2859 (1940).

Молекулы прямых красителей для хлопка бензидинового ряда обладают плоской удлиненной структурой, и дихроизм волокон, окрашенных такими красителями, показывает, что молекулы красителя, вероятно, расположены длинной осью параллельно длинной оси цепей целлюлозы,<sup>40,41,42</sup> хотя молекулы красителя, по-видимому, диффундируют в волокно только перпендикулярно, а не параллельно к оси волокна. Это следует из опытов, в которых волокна были погружены в гидрофобную среду так, что концы волокон соприкасались с раствором красителя.<sup>43</sup> Далее, целлюлозные волокна, окрашенные иодом или наполненные коллоидальными отложениями золота и серебра, также обладают дихроизмом.<sup>40</sup> Степень ориентации молекул в целлюлозе была определена на основании измерения дихроизма.<sup>44</sup> Скорость крашения вискозы возрастает с увеличением активной поверхности и уменьшается с ростом степени ориентации. Ориентация молекул целлюлозы в вискозном шелке влияет на скорость крашения и на смещение равновесия.<sup>33,45</sup>

На основании величины насыщающей абсорбции Небесно-голубого FF отбеленным хлопком, принятой равной 6% (хотя верхний предел не может быть определен точно), было вычислено,<sup>28,46</sup> что активная поверхность абсорбции целлюлозы равна  $1,5 \times 10^6 \text{ см}^2/\text{г}$ . При этом предполагается, что краситель абсорбируется мономолекулярным слоем и что площадь, занятая одной молекулой красителя, лежащей на плоскости, составляет 400 кв. Å.

### ЦЕЛЛЮЛОЗА И ПРЯМЫЕ КРАСИТЕЛИ<sup>1, 2, 47</sup>

За последние годы было сделано много попыток провести математический и термодинамический анализ процесса прямого крашения целлюлозы. Равновесие при крашении и кинетика процесса крашения являются чрезвычайно сложными проблемами, но при про-

извольных упрощениях системы возможна математическая обработка, и был достигнут значительный успех в выводе количественной зависимости между различными факторами, влияющими на процесс абсорбции прямых красителей целлюлозой. С другой стороны, о неудовлетворительности всех теорий крашения можно судить по тому, что они совершенно неприменимы к практике крашения целлюлозы. Как с теоретической, так и с практической точки зрения процесс крашения целлюлозы более сложен, чем процессы крашения шерсти и шелка.

Вопросы о том, являются ли водные растворы прямых красителей для хлопка истинными или коллоидными растворами, обсуждался неоднократно. До последнего времени обычно думали, что прямые красители образуют коллоидные растворы, причем размер агрегатов данного красителя зависит от температуры и добавляемой соли; считали, что молекулярно растворенные частицы, свободно диффундирующие через волокно, не принимают участия в процессе крашения до тех пор, пока не будут изменены условия (например, добавлением солей) для изменения степени агрегации. Робинсон<sup>48,49</sup> исследовал структуру водных растворов прямых красителей для хлопка разными методами — измерением осмотического давления, диффузии, электропроводности и чисел переноса — и полностью подтвердил наличие агрегации. Можно с полным основанием предположить, что структурные факторы, содействующие прочной абсорбции молекулы красителя на целлюлозе, будут благоприятствовать также агрегации в водном растворе; поэтому задача сводится к количественному определению степени агрегации данного красителя в условиях, в которых ведется процесс крашения. Доказательство агрегирования Небесно-голубого FF было получено путем измерения электропроводности.<sup>47,50</sup> Краситель образует голубые растворы в воде и в растворах катионных мыл при концентрациях, превышающих критические концентрации, необходимые для образования мицелл. При концентрациях ниже критических раствор имеет красноватый оттенок, и изменение окраски достаточно отчетливо для определения конца титрования раствора мыла, содержащего краситель, водным раствором красителя. Степень агрегации Небесно-голубого FF в отсутствие солей неизвестна. Валько принимает число агрегации для 0,002—0,02%-ных растворов красителя в присутствии 0,02—0,05 молярных растворов хлористого натрия равным 3,7.<sup>1</sup> Измерение равновесия седиментации указывает, что растворы Конго красного монодисперсны и что молекулярный вес красителя в 0,1 н. растворе

<sup>40</sup> Ambrohn, Frey, Das Polarisationsmikroskop. Leipzig, 1926.

<sup>41</sup> Boulton, Morton, J. Soc. Dyers Colourists 56, 145 (1940).

<sup>42</sup> Okajima и сопр., J. Soc. Chem. Ind. Japan, 49, 38, 128 (1946); Motcu, Textile Research 3, 325 (1933); 4, 491 (1934); 5, 105, 483 (1935). Этот автор использовал поляризацию флуоресцирующего света, отражающегося от окрашенных волокон, для измерения в один прием средней ориентации сотен хлопковых волокон. Он использовал также явление дихроизма окрашенных волокон для изучения расположения мицелл.

<sup>43</sup> Frey-Wyssling, J. Polymer Sci. 2, 314 (1947).

<sup>44</sup> Preston, J. Soc. Dyers Colourists 47, 312 (1931); J. Soc. Chem. Ind. 50, T199 (1931); Preston, Su, J. Soc. Dyers Colourists 66, 357 (1950). Эти авторы изучили зависимость между степенью ориентации волокон окрашенной регенерированной целлюлозы и степенью поляризации их флуоресценции при различных условиях. Они показали, что флуоресцентный метод позволяет измерить дихроизм окрашенных волокон.

<sup>45</sup> Preston, Pat, J. Soc. Dyers Colourists 63, 430 (1947).

<sup>46</sup> Paneth, Radu, Ber. 57, 1221 (1924); см. также Howell, Jackson, JCS 979 (1937).

<sup>47</sup> Standing, Trans. Faraday Soc. 41, 410 (1945).

<sup>48</sup> Robinson и сопр., Proc. Roy. Soc. London 131A, 576 (1931); ibid. 143A, 630 (1934); ibid. 148A, 681 (1935); Trans. Faraday Soc. 29, 352, (1933); 35, 771, 780 (1939).

<sup>49</sup> См. также Valko, Trans. Faraday Soc. 31, 230 (1935).

<sup>50</sup> Holmes, Standing, Trans. Faraday Soc. 41, 568 (1945); Corrin, Harkins, JACS, 69, 679 (1947).

хлористого натрия равен 8000—9000, что соответствует примерно 12 молекулам.<sup>51</sup> Краситель Бордо COV (бензидин  $\rightarrow$  2 моля  $\beta$ -нафтол-8-сульфокислоты) в растворах почти молекулярно дисперсен, в то время как Бензопурпурин 4B быстро агрегируется.<sup>48</sup> Степень агрегации и средний размер частиц растут с увеличением концентрации соли (см. рис. 6) и с понижением температуры. Уменьшение степени агрегации с повышением температуры показывает, что реакция является экзотермической. Рассматривая красители, достаточно субстантивные для практического крашения, видно, что около 90% из них находится при температуре крашения в молекулярном растворе.

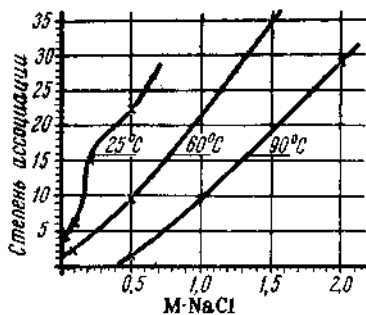


Рис. 6. Зависимость степени агрегации прямых красителей от концентрации NaCl. На основании измерения диффузии (Валько).

0,05 г гидросульфита, 0,1 моля едкого натра и 0,2 моля хлористого натрия на 1 л (табл. I).

На основании опытов по определению скорости диффузии Валько<sup>52</sup> вычислил размер частиц лейкосоединений пяти кубовых красителей в растворе, приготовленном из 0,1 г красителя,

ТАБЛИЦА I

Размеры частиц лейкопроизводных кубовых красителей при 25°

Краситель	Радиус частицы, Å	Молекулярный вес	Число агрегации
Каледоновый нефритово-зеленый . .	7,89	1874	3,6
Индантреновый красный RK . . . . .	7,19	1416	3,8
Индантреновый золотисто-желтый GK . . . . .	6,42	1009	3,3
Индантреновый золотисто-желтый RK . . . . .	6,31	963	2,1
Индантреновый желтый GK . . . . .	7,14	1388	3,1

Сходные цифры были получены для размеров частиц некоторых Индигозелей. В среднем для образования ионной мицеллы агрегируются три иона красителя; однако следует иметь в виду, что имеется достаточное количество единичных ионов, могущих проникнуть в поры набухшего целлюлозного волокна.<sup>53</sup>

Волокно китайской крапивы, окрашенное из спиртового раствора, в котором агрегация прямых красителей мало вероятна,

визуально трудно отличить от такого же волокна, окрашенного обычным путем из водного раствора с прибавлением соли.<sup>41</sup> Сравнение спектров поглощения красителя в водном растворе и на вискозной или медно-аммиачной пленке, показывает, что в окрашенных материалах максимум поглощения батохромно смещается.<sup>54</sup> Дихроизм волокна, окрашенного прямыми красителями для хлопка, противоположен дихроизму большой удлиненной мицеллы красителя в водных растворах.<sup>41</sup> Эти факты приводят к заключению, что прямые красители по крайней мере частично агрегированы в водном растворе, но молекулярно диспергированы в волокне.<sup>55</sup> При температуре крашения краситель в основном находится в молекулярном растворе и в равновесии с агрегированными частицами, так что краситель является полидисперсным.<sup>56</sup> Размеры пор в волокне таковы, что краситель может проникать в них только в виде отдельных молекул или небольших агрегатов; в процессе диффузии агрегаты диспергируются в растворах до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие между волокном и раствором красителя.

Вероятно, группы, содержащиеся в анионе красителя, обуславливающие его субстантивность к целлюлозе, в то же время обуславливают и агрегирование красителя в растворе. Субстантивность, по-видимому, связана с коллоидными свойствами красителя, но не является их следствием. Склонность красителя к агрегированию в присутствии неорганических электролитов может служить указанием на субстантивность красителя к целлюлозе.<sup>57</sup>

Прямые красители для хлопка в водном растворе взаимодействуют между собой, и спектры их смесей в воде неаддитивны.<sup>58</sup> Когда для крашения хлопка применяют смеси, то абсорбция одного компонента смеси по сравнению с абсорбцией его при индивидуальном крашении значительно ниже величины, которую можно было бы ожидать на основании наличия двух красителей, конкурирующих за данную поверхность. При крашении хлопка смесью медленно окрашивающего красителя с большой субстантивностью к целлюлозе (например, Чикаго синий В) и быстро окрашивающего красителя с малой субстантивностью (например, Хризифенин Г) при всех концентрациях первый краситель абсорбируется в меньших количествах.<sup>59</sup> По-видимому, замещение быстро диффундирующего красителя крупными молекулами медленно диффундирующего красителя происходит с большим трудом.

Первая количественная трактовка процесса крашения целлюлозы прямыми красителями принадлежит Нилу.<sup>60</sup> Решающим фактором

<sup>54</sup> Kruger, Rudow, Ber. 71, 707 (1938).

<sup>55</sup> Morton, J. Soc. Dyers Colourists 62, 272 (1946).

<sup>56</sup> Rummel, Spinner und Weber, 55 № 48, 6 (1937).

<sup>57</sup> Lenber, Smith, Ind. Eng. Chem. 27, 20 (1935).

<sup>58</sup> Neale, Stringfellow, J. Soc. Dyers Colourists 59, 241 (1943); см. также Lemm, Vickerstaff, Trans. Faraday Soc. 43, 491 (1947).

<sup>59</sup> Jensen, Kem. Maanedstid 23, 105 (1942).

<sup>60</sup> Hanson, Neale, Stringfellow, Trans. Faraday Soc. 31, 1718 (1935).

<sup>51</sup> Quensel, Trans. Faraday Soc. 31, 259 (1935).

<sup>52</sup> JACS 63, 1434 (1941).

<sup>53</sup> См. также Морыганов, Коллоид. ж. 6, 85 (1940)

в прямом крашении хлопка является применение хлорида или сульфата натрия; влияние соли было изучено и количественно интерпретировано. Целлюлоза по отношению к воде заряжена отрицательно. Электростатический эффект дзета-потенциала препятствует абсорбции аниона, и прибавление соли способствует преодолению этого отталкивания.<sup>61</sup> Наличие карбоксильных групп в молекуле некоторых кислых типов оксидцеллюлозы и адсорбция аниона красителя в процессе крашения повышает отрицательный дзета-потенциал. Нил показал, что основные красители Янус красный В (СI 266) и Виктория голубой В (СI 729) обладают сильным сродством к отбеленному хлопку даже из нейтральных растворов, не содержащих добавки электролита, и что поведение этих красителей согласуется с электростатической теорией влияния соли.<sup>62</sup> Анионы красителей непосредственно связаны с цепью целлюлозы, а ионы натрия удерживаются сульфогруппами так, что весь комплекс электрически нейтрален. Одна из функций соли во время крашения заключается в подавлении стремления ионов натрия переходить из молекул красителя, адсорбированного целлюлозой, в окружающую воду. Другой важной функцией соли является понижение растворимости красителя в воде, так как с уменьшением растворимости абсорбция красителя увеличивается. Влияние соли на один краситель значительно отличается от ее влияния на другой краситель и зависит от степени их агрегации. Так, химически чистый Небесно-голубой FF (дианизидин  $\rightarrow$  2 моля 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислоты), совершенно не содержащий неорганических электролитов, вообще не адсорбируется целлюлозой, которая адсорбирует воду лучше, чем раствор Небесно-голубого FF в чистой воде; однако Бензопурпурин 4В (о-толидин  $\rightarrow$  2 моля нафтионовой кислоты) заметно адсорбируется из водного раствора, не содержащего электролитов.<sup>63</sup> Нил предложил количественно выражать абсорбцию красителей целлюлозой по теории мембранного равновесия Доннана, рассматривая процесс прямого крашения как процесс диффузии, при котором в конечном итоге достигается равновесие между целлюлозой и красильной ванной, зависящее от условий крашения. Диффузия анионов красителя из красильной ванны на поверхность волокна, когда раствор находится в состоянии кипения или механического размешивания, протекает мгновенно; это может также считаться правильным и для конечной стадии связывания молекулы красителя с молекулой целлюлозы. Стадией, определяющей скорость процесса крашения, является диффузия красителя с поверхностью волокна в целлюлозу, набухшую в воде.<sup>64</sup>

<sup>61</sup> Neale, Trans. Faraday Soc. 42, 473 (1946); см. также Neale, Peters, Trans. Faraday Soc. 42, 478 (1946); Gee, Harrison, Trans. Faraday Soc. 6, 42 (1910).

<sup>62</sup> Trans. Faraday Soc. 43, 338 (1947).

<sup>63</sup> Neale, J. Soc. Dyers Colourists 52, 252 (1936); Boulton, J. Soc. Dyers Colourists 60, 5 (1944).

<sup>64</sup> Boulton и corp., J. Textile Inst. 24, 113 (1933); Neale, Stringfellow, Trans. Faraday Soc. 29, 1167 (1933).

В результате тщательного исследования влияния, оказываемого временем, добавкой солей, концентрацией красителя и температурой на абсорбцию красителей целлюлозой, Нил установил приблизительное соотношение между кажущимся коэффициентом диффузии и степенью абсорбции. При добавлении соли в красильную ванну коэффициент диффузии увеличивался, достигал максимума, а потом падал, в то время как абсорбция в состоянии равновесия непрерывно увеличивалась. Абсорбция Небесно-голубого FF является обратимым процессом, и увеличение абсорбции со временем согласуется с теорией диффузии.

За последние годы сложный процесс прямого крашения все больше уточняется; проблема изучена с новых точек зрения, так что имеется много данных для окончательной общей оценки всех факторов. Были определены характеристики для равновесия при исчерпывании ванны на 50%, определяющие диффузионные и миграционные свойства красителей.<sup>65</sup> Новым экспериментальным подходом является измерение скорости крашения для ряда красителей при равных концентрациях соли.<sup>66</sup> Значение этих данных для практики крашения заключается в том, что скорость крашения обычно связана с выравнивающей способностью. Была предложена теория поверхностного потенциала для объяснения влияния соли и температуры на кажущийся коэффициент диффузии. По этой теории диффузия красителя в целлюлозную пленку рассматривается как процесс активированной диффузии и абсорбции.<sup>67</sup> Исходя из ряда упрощающих допущений, было разработано уравнение диффузия—адсорбция для абсорбции прямых красителей целлюлозной пленкой; это уравнение частично справедливо для данных, полученных при высоких концентрациях соли, но неверно при низких концентрациях.<sup>68</sup> Недавно Нил сделал попытку составить простую физическую картину влияния электрических сил на процесс крашения без учета влияния таких сил ближнего порядка, как водородные связи, определяющие сродство красителя к волокну и природу их связей.<sup>69</sup> Электростатический эффект, вызываемый зарядами волокна и ионов красителя, не является основным фактором, определяющим сродство красителя к волокну, но изменения силы и характера электростатических сил определяют влияние соли на процесс крашения и влияния кислоты на крашение шелка и шерсти.

Сорбция прямых красителей целлюлозой, так же как и агрегация красителей в водных растворах, является экзотермическим

<sup>65</sup> Boulton, Reading, J. Soc. Dyers Colourists 50, 381 (1934); Boulton, ibid. 60, 5 (1944).

<sup>66</sup> Lemin, Vickers, Vickerstaff, J. Soc. Dyers Colourists 62, 132 (1946).

<sup>67</sup> Crank, J. Soc. Dyers Colourists 63, 293, 412 (1947); 64, 386 (1948); 66, 366 (1950).

<sup>68</sup> Standing, Warwick, Willis, J. Textile Inst. 38, T335 (1947).

<sup>69</sup> Neale, J. Soc. Dyers Colourists 63, 368 (1947).

процессом, что доказывается уменьшением количества сорбированного красителя с повышением температуры. Это верно для всех субстантивных красителей, включая и не склонные или мало склонные к агрегированию в растворе; ясно, что молекулярные силы участвуют в сорбции красителя целлюлозой. Используя проведенные Нилом<sup>70</sup> измерения равновесий сорбции Хлорозолового прочно-красного К (аминоазобензодисульфокислота → бензил-Ј-кислота) на целлофане при 25° и 90°, К. Х. Мейер вычислил молярную теплоту сорбции, оказавшуюся равной 5 ккал на моль; он считал, что эта величина велика и предположил, что одна молекула красителя входит в ассоциацию с рядом гидроксильных групп.<sup>71</sup> Однако расчеты Мейера основаны на неточных данных. Недавно было изучено изменение энергии в процессе крашения целлюлозы (хлопок, мерсеризованный хлопок, медно-аммиачный и вискозный шелк) прямыми красителями. Экспериментальные данные для изотерм абсорбции 14 красителей при температурах от 50 до 100° были подвергнуты простой термодинамической обработке.<sup>19</sup> Такая обработка данных равновесного крашения применима к красителям, которые не агрегируются в растворе, когда отклонение от поведения, которого следует теоретически ожидать, рассматривается как доказательство наличия агрегатов. Были сделаны два основных упрощающих допущения. Одно заключается в том, что красители (Na<sub>2</sub>D) полностью диссоциированы как в растворе, так и на волокне, и лишь анионы красителя абсорбируются целлюлозой, хотя другие ионы также проникают в волокно и обуславливают его электрическую нейтральность. Активность красителя в растворе и на волокне представлена как произведение ионных активностей, причем предполагается, что эти активности пропорциональны концентрациям ионов натрия и красителя. На волокне константа пропорциональности имеет размерность, обратную величине объема  $\left(\frac{1}{V}\right)$ . Объем  $V$  в литрах на килограмм

сухого волокна, которым может быть выражен эффективный объем целлюлозной фазы, вычисляется из данных абсорбции Хризофенина G — неагрегированного красителя. В табл. II приведены полученные таким путем значения  $V$  в сравнении с величинами абсорбции влаги<sup>72</sup> и количеством воды, растворенной в волокне, в отличие от химически связанной воды.<sup>73</sup>

Величины  $\Delta G^0$  для нормального изменения свободной энергии (средства) вычисляется по уравнению

$$-\Delta G^0 = RT \ln [D_f] [Na_f]^z - RT \ln [D_s] [Na_s]^z - (z+1) RT \ln V$$

<sup>70</sup> Garvie, Griffiths, Neale, Trans. Faraday Soc. 30, 271 (1934).

<sup>71</sup> Natural and Synthetic High Polymers, стр. 274, New York, 1942.

<sup>72</sup> Urquhart, Williams, J. Textile Inst. 15, T559 (1924).

<sup>73</sup> Nailwood, Hogbin, частное сообщение Маршаллу Петерсу (см. ссылку 19).

ТАБЛИЦА II

Объем целлюлозной фазы (л/кг сухого волокна)

Волокно	Поглощение влаги	Растворенная вода	Адсорбция Хризофенина G
Хлопок . . . . .	0,22	0,16	0,37
Мерсеризованный хлопок . . . . .	0,26	0,21	0,50
Вискозный шелк . . . . .	0,46	0,27	0,45
Медно-аммиачный шелк . . . . .	0,37	0,26	0,65

где  $R$  — газовая константа,  $T$  — абсолютная температура;  $(D_f)$ ,  $(Na_f)$ ,  $(D_s)$ ,  $(Na_s)$  — ионные концентрации ионов красителя и натрия в волокне ( $f$ ) и растворе ( $s$ ). Очевидно, что сродство зависит от величины, найденной для  $V$ , особенно при сравнении красителей с различной величиной ионного заряда ( $z$ ). Однако результаты, полученные для различных волокон, в общем хорошо согласуются;<sup>34</sup> поэтому можно сделать вывод, что сродство данного прямого красителя одинаково по отношению ко всем изученным видам волокон, и, возможно, ко всем видам целлюлозы. На этом основании сродство красителя к целлюлозе было вычислено, как среднее из данных о сродстве к различным волокнам. Выражая графически зависимость этих величин сродства от температуры, можно получить средние теплоты реакции; средние изменения энтропии при крашении, вычисленные из двух рядов чисел, приведены в табл. III.

ТАБЛИЦА III

Средние величины теплот крашения ( $\Delta H$ ) и изменения энтропии ( $\Delta S$ ) прямых красителей на целлюлозных волокнах для средней температуры 350° K

Краситель	$-\Delta H$ ккал на моль	$-\Delta S$ ккал на °C на моль
Хризофенин G . . . . .	14	31
Дуриоловый красный 2B . . . . .	11	21
Дуриоловый прочно-желтый 6G . . . . .	31	73
Хлорозоловый коричневый M . . . . .	11	14
Дуриоловый серый RG . . . . .	15	31
Хлорозоловый фиолетовый N . . . . .	12	21
Хлорозоловый прочно-алый 8B . . . . .	20	43
Хлорозоловый небесно-голубой FF . . . . .	22	44

Теплота крашения представляет собой энергию образования связи между целлюлозой и красителем, а изменение энтропии — ограничение подвижности электронов молекулы красителей в результате присоединения к молекуле целлюлозы. Изменение энтропии должно расти с увеличением числа точек присоединения и,

следовательно, с увеличением теплоты реакции. Данные табл. III подтверждают это предположение. Принимая на основании теплоты реакции воды с  $\alpha$ -глюкозой теплоту образования водородной связи равной 7 ккал, Маршалл и Петерс пришли к выводу, что в присоединении прямого красителя к целлюлозе участвует не менее двух водородных связей. В то же время они отмечают, что наши знания о силах, приводящих к образованию водородной связи различными реакционными группами в молекуле прямых красителей, совершенно недостаточны для предварительного расчета теплот реакции. Было высказано предположение, что присоединение молекулы красителя к целлюлозе сопровождается образованием водородных связей разной стабильности и поэтому связано с разными теплотами образования. Хотя теплота образования водородных связей меняется в зависимости от природы связываемых групп, эти колебания находятся в пределах 4 и 8 ккал. Поэтому вполне правильно предположить образование не менее двух водородных связей между молекулой красителя и целлюлозой. Энергия, выделяемая при абсорбции целлюлозной пленкой неагрегирующего красителя — Хризофенина G — по расчету равна 14 ккал на моль поглощенного красителя. Эта величина хорошо согласуется с утверждением, что присоединение каждой молекулы красителя к целлюлозе осуществляется посредством двух водородных связей.<sup>74</sup> Тем не менее нельзя утверждать, что водородные связи являются единственным фактором, определяющим величину, вычисленную для  $\Delta H$ . Теплота крашения хлопка Небесно-голубым FF составляет 17—19 ккал.<sup>75</sup> Грэхэм и Фромм нашли, что с уменьшением значения равновесной сорбции дифференциальные теплоты крашения увеличиваются с 15,2 до 22,4 ккал/моль сорбированного красителя для Калькодура синего 4GL (трисазокраситель, анилин  $\rightarrow$  1,6-Клеве-кислота  $\rightarrow$  J-кислота).<sup>76</sup> Эти расчеты были сделаны на основании данных об изменении абсорбции с температурой, а не на основании измерений сродства, зависящих от точности определения активности красителя в волокне.<sup>19</sup> Грэхэм и Фромм приписывают наблюдаемые ими изменения теплоты крашения колебаниям теплоты сорбции, связанным с влиянием различных областей поверхности волокна, т. е. допускают возможность многослойной сорбции красителя.

**Поверхностная активность и субстантивность.** Обычные типы смачивающих и моющих веществ обладают некоторыми свойствами, которые представляют интерес при обсуждении химического строения субстантивных красителей.<sup>77</sup> Смачивающие и моющие вещества обычно представляют собой коллоидные электролиты, которые мо-

гут быть анионоактивными, реже, катионоактивными или неионогенными. Свойства полярных молекул в сильной степени зависят от равновесия между гидрофобными и гидрофильными составными частями. К свойствам вещества, которые благоприятствуют его способности действовать в качестве смачивающего и моющего вещества, относится сродство к текстильным волокнам.<sup>78</sup> Неполярные молекулы, по-видимому, не абсорбируются целлюлозой,<sup>5</sup> и полярный характер субстантивных красителей, а также смачивающих и моющих веществ способствует их сорбции на внешней поверхности волокна и последующей миграции во внутреннюю зону.<sup>79</sup> Субстантивность красителей частично связана со способностью ионов красителя образовывать агрегаты или мицеллы; у моющих веществ образование мицелл часто идет параллельно с моющим действием. Однако эта аналогия поверхностна, и субстантивность молекулы красителя повышается, например, при введении цепи жирной кислоты для придания красителю свойств мыла. Поверхностноактивные вещества обычно состоят из двух частей («голова» и «хвост»), из которых одна гидрофобна, а другая гидрофильна: такие молекулы адсорбируются из водного раствора на поверхности субстрата, как масляная пленка на текстильном волокне; эта пленка направлена длинной осью более или менее перпендикулярно поверхности, с гидрофильным, или ионным, концом молекулы, обращенным к водной фазе. С другой стороны, удлиненные молекулы красителей адсорбируются по осям, параллельным цепи целлюлозы. В противоположность несимметричному распределению полярных центров в молекулах поверхностно-активных веществ, субстантивности молекул красителей бензидинового ряда благоприятствует строение, отличающееся тем, что ауксохромы и ионизирующие группы симметрично распределены по длине молекулы таким образом, что полярности направлены под прямым углом к длинной оси молекул.<sup>80</sup>

Водорастворимые комплексы, образующиеся при нагревании *n*-фенилендиамина или бензидина с октадецилбромидом (6 молей) в пиридиновом растворе, обладают значительным сродством к хлопку.<sup>81</sup>

N,N-Диоктадецилсульфаниловая кислота субстантивна к хлопку, но не к шерсти, в то время как стеароилсульфаниловая кислота обладает большим сродством к шерсти, чем к хлопку. Вообще, основные соединения этого типа обладают большим сродством к хлопку, а кислотные соединения — большим сродством к шерсти.<sup>81</sup> Фиксанол (ICI), соединение типа хлористого цетилпиридиния, относится к целлюлозе так же, как быстро диффундирующий краси-

<sup>78</sup> Об измерениях субстантивности вспомогательных текстильных веществ см. Mecheels, *Melliand Textilber.* 18, 103, 165, 312 (1937).

<sup>79</sup> Cp. Rideal в книге *Wetting and Detergency*, London, 1937.

<sup>80</sup> Schirm, *J. prakt. Chem.* 144 (ii) 69 (1935).

<sup>81</sup> Seidel, *Engelfried, Ber.* 69, 2567 (1936).

<sup>74</sup> Standing и сопр., *Trans. Faraday Soc.* 41, 506 (1945).

<sup>75</sup> Fishwick, Neale, *Trans. Faraday Soc.* 43, 332 (1947).

<sup>76</sup> Graham, Fromm, *Can. J. Research* 25F, № 6, 303 (1947).

<sup>77</sup> Venkataraman, *Current Sci.* 8, 281 (1939).



тель.<sup>82, 83</sup> Жирные цепи влияют на субстантивность этих катионо-активных коллоидных электролитов, в то время как обычные основные красители, у которых красящим веществом является катион, обладают малой субстантивностью или вовсе не обладают сродством к хлопку и применяются лишь по танинной програве. Если высокомолекулярные жирные кислоты конденсировать с полиэтиленполиаминами, то полученные сложные амиды образуют щелочные соли, растворимые в кипящей воде и обладающие субстантивностью по отношению к хлопку. Такие продукты применяются в качестве умягчителей для окрашенного хлопка и искусственного шелка и обладают преимуществом по сравнению с обычными катионоидными умягчителями, так как не снижает светопрочности окрасок.<sup>84</sup> Ранее упоминались красители для шерсти с тяжелыми алкильными остатками в молекуле, обладающие высокой прочностью к мокрым обработкам в жестких условиях.

Сродство к шерсти красителей с алкильными группами в молекуле, по-видимому, повышается с увеличением длины цепи алкильной группы; такое же действие отмечено и для алкилсульфокислот.<sup>153</sup>

#### СТРОЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ, СУБСТАНТИВНЫХ ПО ОТНОШЕНИЮ К ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

Сродство красителей к волокну играет большую роль в процессе прямого крашения целлюлозы. В отличие от кислотного крашения протеиновых волокон в данном случае электрические силы препятствуют абсорбции красителя. В то время как абсорбция красителя волокном из водного раствора представляет собой процесс распределения красителя между волокном и водной фазой, в результате которого устанавливается обратимое равновесие, следует помнить, что практический процесс крашения состоит в более или менее полном переносе красителя на волокно, т. е. в извлечении его в подходящих условиях из красильной ванны. Как было отмечено ранее, процесс крашения является экзотермичным. Из этого, а также и из других соображений, следует, что при крашении происходит межмолекулярное притяжение между красителем и волокном.

Общий механизм процесса крашения, описанный выше, дает некоторые указания на структурные особенности молекул красителей, благоприятствующие их субстантивности. Прямые красители являются электролитами, обычно коллоидными в определенных

<sup>82</sup> Whittaker, цитируемый Боултоном и Мортонем (см. ссылку 41). О величине абсорбции фиксанола хлопком, шерстью и другими волокнами см. Blow, J. Soc. Chem. Ind. 57, 118 (1938).

<sup>83</sup> Вследствие отрицательного зета-потенциала целлюлозы в воде, хлопок не абсорбирует анионоидные и неионизированные поверхностно-активные вещества из водного раствора и абсорбирует катионоидные вещества, Haggis, Textile Research J. 18, 669 (1948).

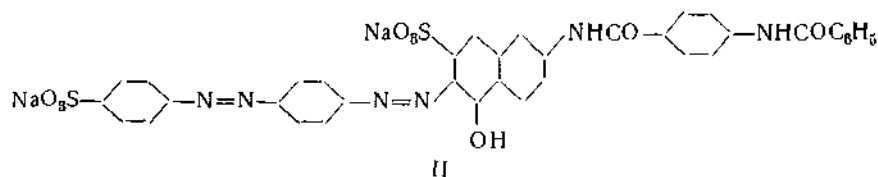
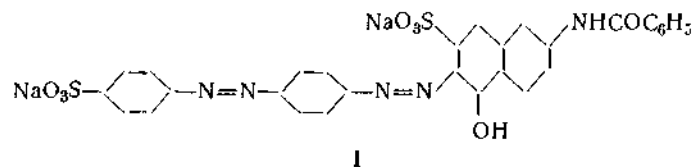
<sup>84</sup> McLeod, Am. Dyestuff Repr. 37, 30 (1948); см. также гл. XVII и XL.

условиях. Для того чтобы краситель мог адсорбироваться из водного раствора, он должен сильнее притягиваться к целлюлозной фазе, чем к водной. С этим свойством связана его склонность к агрегированию в водном растворе. Это можно формулировать и несколько иначе, а именно, что молекулы или ионы красителя агрегируются с образованием коллоидных мицелл вследствие присущего им гидрофобного характера, в результате чего эти мицеллы вытесняют молекулы воды из межкристаллических областей целлюлозы и присоединяются к молекулам целлюлозы. Так как наиболее вероятно, что это присоединение происходит за счет образования водородных связей между красителями и целлюлозой, то в молекулу красителя должны входить соответствующие группы, например азо-, amino-, окси- или амидная. Можно считать, что чем большее число участков молекулы красителя способно присоединяться к цепи целлюлозы, тем прочнее должна быть связь между красителем и целлюлозой. Можно себе представить не менее двух типов молекул субстантивных красителей; удлиненные молекулы, например такие, как в бензидиновых красителях, которые ориентируются параллельно цепи целлюлозы, и большие плоские планарные молекулы, которые могут присоединяться к двум и большему числу соседних цепей целлюлозы. Считая, что абсорбция красителя происходит в неупорядоченных областях волокна, нельзя полностью исключить возможность существования непланарных молекул красителя, обладающих субстантивностью по отношению к целлюлозе (см. ниже). Размеры молекулы красителя ограничены, с одной стороны, диаметром каналов в межкристаллических областях целлюлозного волокна и, с другой стороны, условиями процесса диффузии, при которых возможна сорбция красителя целлюлозой, и в практических условиях крашения может установиться состояние равновесия. Так, Ленер и Смитт сравнивали субстантивный Бензопурпурин 4В с его изомером из *m*-толидина, который в обычных условиях крашения не субстантивен.<sup>85</sup> На основании опытов по диффузии эти авторы вычислили размеры мицелл обоих красителей при разных температурах в присутствии различных количеств электролитов. При 25° и низких концентрациях электролита мицеллы Бензопурпурина 4В состоят из сотен молекул, в то время как в мицеллы его изомера при той же температуре и в присутствии большего количества электролита, увеличивающего агрегирование, входит меньше 20 молекул. При этой температуре *m*-изомер более субстантивен, чем Бензопурпурин 4В, но при 80—100° последний значительно более субстантивен. При 94° хлопок и целлофан адсорбируют в 10 раз больше Бензопурпурина, чем *m*-изомера.<sup>86</sup> С повышением температуры происходит частичный распад мицелл, и размер частиц Бензопурпурина АВ уменьшается до предела, который Ленер и Смитт считают макс-

<sup>85</sup> JACS 57, 504 (1935).

<sup>86</sup> Griffiths, Neale, Trans. Faraday Soc. 30, 395 (1934).

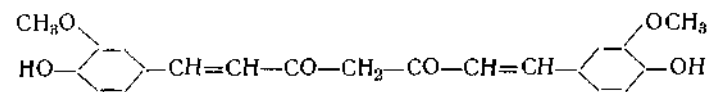
мальной величиной, допускающей проявление субстантивных свойств красителей, до диаметра  $17\text{Å}$ .<sup>85</sup> Примерно такое же различие наблюдалось для красителей Бензо-прочно-красного 8BL (I) и его бензоиламинопроизводного (II).



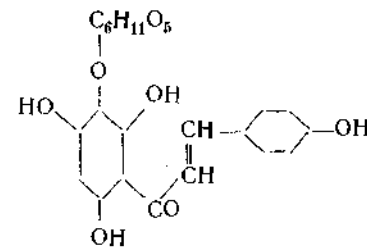
Ни один из этих красителей не обладает субстантивностью в отсутствие электролитов; в их присутствии при  $25^\circ$  краситель I более субстантивен, но при кипении он совершенно не адсорбируется, в то время как при этой температуре краситель II является достаточно субстантивным для хлопка.<sup>87</sup> Следовательно, в практических условиях крашения субстантивность зависит не только от строения красителя, но и от наличия оптимальных условий температуры и концентрации соли. Из приведенного выше обсуждения теорий крашения трудность количественного определения субстантивности очевидна. Поэтому описываемые ниже соотношения между химическим строением красителей и их субстантивностью по отношению к целлюлозе носят эмпирический и качественный характер.<sup>4</sup>

Существует ряд естественных красящих веществ (например, биксин, кармамин, куркумин, катехин), субстантивных в отношении целлюлозы, в молекулы которых не входят атомы серы и азота. Костанецкий (1918) вывел аналогию между удлиненным симметричным строением молекулы куркумина и строением бензидиновых красителей. Кармамин представляет собой глюкозид производного халкона и в его молекуле имеется ряд фенольных и спиртовых оксигрупп; катехин представляет собой производное бензо- $\gamma$ -пирана, с одной спиртовой и четырьмя фенольными оксигруппами в молекуле.<sup>88</sup> Синтетические прямые красители для хлопка относятся к совершенно другому типу, — это натриевые соли ароматических сульфокислот, являющиеся сильными электролитами. Они адсорбируются в виде ионов, но в окрашенном волокне содержатся в виде нейтральных солей сульфокислот. Заметная субстантивность

к хлопку наблюдается также в щелочном растворе у лейкосоединений многих сернистых и антрахиноновых кубовых красителей, в том числе некоторых красителей, в молекулу которых не входят атомы азота и серы, и у ариламидов оксинафтойной кислоты. Ярко выраженное сродство в отношении целлюлозы проявляется у плоских полициклических молекул, например у молекул фталоцианинов и дибензантронов, которым растворимость придается введением в молекулу красителя сульфогрупп. Хотя у этих красителей окраска обусловлена анионом, но при соответствующем строении красителя целлюлоза способна абсорбировать также и окрашенные катионы. К таким красителям относятся основные азокрасители и фталоцианины с аммониевыми и сульфониевыми группами в молекуле, обладающие субстантивностью по отношению к целлюлозе. Окраска не является непременным свойством субстантивной молекулы и ряд бесцветных веществ, например полиамиды, активно адсорбируются целлюлозой. Однако многие структурные особенности, обуславливающие окраску вещества, благоприятствуют появлению субстантивности. Субстантивность в отношении целлюлозы была обнаружена у многих органических соединений различных типов. Приведенные примеры иллюстрируют различие структурных факторов, обуславливающих появление субстантивности и ненадежность слишком упрощенных объяснений накопленных экспериментальных данных. Ниже приводится более подробный разбор структурных особенностей красителей, обладающих субстантивностью.



Куркумин



Кармамин

**Конъюгированные ненасыщенные связи.** В работе, являющейся большим вкладом в теорию субстантивности, Ширм<sup>80</sup> высказал предположение, что субстантивность связана «с наличием в многоядерной системе молекулы конъюгированных двойных связей, остаточные валентности которых в сочетании с ауксохромными группами обуславливают появление субстантивных свойств; группы, нарушающие конъюгацию системы двойных связей, ослабляют

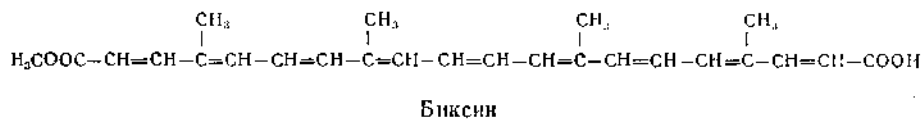
<sup>87</sup> Lenher, Smith, JACS 57, 497 (1935).

<sup>88</sup> См. ссылку 1 гл. XXIV.



субстантивность и могут привести к полной потере ее». Однако в свете современной теории строения органических соединений вывод Ширма о минимальной длине цепи из восьми конъюгированных двойных связей и специфическом расположении конъюгированной системы, которое он постулировал для некоторых красителей, представляется ошибочным. С увеличением длины конъюгированной цепи двойных связей можно ожидать увеличения субстантивности ввиду наличия вокруг конъюгированной цепи двойных связей электронного облака и электронных дисперсионных сил. Кроме того, чем длиннее цепь, тем больше поляризуемость и возможность взаимодействия с постоянными диполями оксигрупп молекулы целлюлозы.

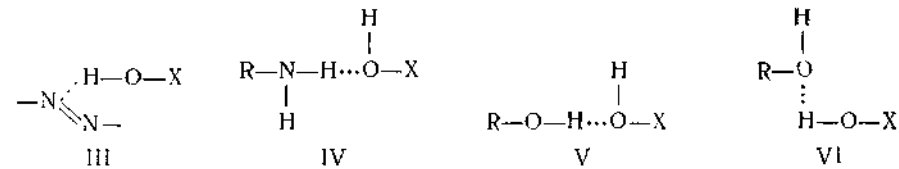
Биксин, красящее вещество аннатто, является характерным примером алифатического соединения, которое окрашено и обладает субстантивностью по отношению к хлопку ввиду наличия в молекуле системы из десяти конъюгированных двойных связей, оканчивающихся на одном конце карбоксильной, а на другом конце эфирной группой.



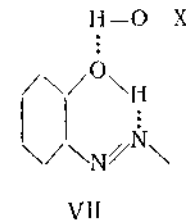
**Азокрасители.** Прямые красители для хлопка, применяемые в промышленности, принадлежат главным образом к классу азокрасителей, причем субстантивность и окраску каждого из них можно в большей или меньшей степени предсказать на основании его строения. Количество и тип ароматических ядер, количество и положение азогрупп, амино- и (или) оксигрупп определяет количество и характер резонансных структур и соответственно этому окраску красителя (см. гл. VIII). Если к этому принять еще во внимание количество и положение сульфогрупп, то в значительной степени можно охарактеризовать и субстантивность красителя. Руггли<sup>5</sup> и Ширм<sup>60</sup> изучали структурные особенности азокрасителей, благоприятствующие субстантивности в отношении хлопка и в связи с этим провели большую экспериментальную работу по синтезу красителей.

Азогруппа сильно способствует проявлению субстантивности и, по-видимому, может различными путями участвовать в присоединении органической молекулы к целлюлозе. Можно предположить, что субстантивные азокрасители имеют *транс*-конфигурацию, хотя не все азокрасители являются *транс*-соединениями, и различная степень субстантивности отдельных красителей может быть связана с различной пространственной конфигурацией. При введении двух или более азогрупп в положение 1,4 образуются удлиненные моле-

кулы, которые могут располагаться таким образом, что их длинная ось будет параллельна длинной оси цепи целлюлозы. Эти молекулы притягиваются к целлюлозе вследствие взаимодействия диполей и за счет сил Ван-дер-Ваальса. Водородная связь может возникать между оксигруппами целлюлозы и амино- или оксигруппами красителя, как это предполагается разными авторами и иллюстрируется формулами III, IV, V и VI, где X — остаток целлюлозы и R — арильная группа.



Большинство прямых красителей для хлопка представляет собой 2-окси- и 2-аминоазосоединения, у которых внутримолекулярное комплексообразование способствует планарности молекулы и вследствие этого их сцеплению с цепью целлюлозы. Кроме того, образование внутримолекулярной водородной связи между азо- и 2-окси- или 2-аминогруппами облегчает образование водородной связи между атомом кислорода или азота окси- или аминогрупп красителя и оксигруппами молекулы целлюлозы, как показано в формуле VII.



Наличие в молекуле красителя одной азогруппы при отсутствии других групп, благоприятствующих субстантивности, недостаточно для появления субстантивности, необходимой для осуществления практического процесса крашения. В молекулах почти всех прямых азокрасителей для хлопка имеются две или более азогрупп; субстантивность некоторых субстантивных моноазокрасителей вызывается их специфическим строением, например наличием тиазоловых колец или амидных групп. Так красители, полученные сочетанием соответственно диазотированного дегидротиотолуидина (одно тиазоловое кольцо), Примулина (два тиазоловых кольца) и Примулина К (три тиазоловых кольца) с Н-кислотой, обладают примерно одинаковой субстантивностью по отношению к хлопку,

несмотря на различие молекулярных весов,<sup>89</sup> хотя это опровергает высказываемое иногда предположение об увеличении субстантивности с ростом молекулярного веса. Руггли<sup>90</sup> получил ряд «гомологических азокрасителей» сочетанием необходимого числа молекул J-кислоты по схеме [J-кислота → (J-кислота)<sub>n</sub> → J-кислота]. Продукты, содержащие от одной до пяти молекул J-кислоты, имеют молекулярные веса от 260 до 1349, но поскольку в каждую компоненту входит сульфогруппа, их растворимость не изменяется. Дисазокраситель оказался более субстантивным, чем моноазокраситель, но с дальнейшим увеличением молекулярного веса субстантивность больше не повышалась.

Субстантивность красителей, полученных из бисдиазотированного бензидина и его производных сочетанием с двумя молекулами одной и той же или различных азосоставляющих, хорошо известна. В табл. IV и V приведены результаты опытов Гриффитса и Нила, выявляющие зависимость между строением и субстантивностью в ряду бензидиновых красителей.<sup>86</sup>

ТАБЛИЦА IV

Субстантивность дисазокрасителей: Диамин ⇌ (нафтионовая кислота)<sub>2</sub>

Краситель	Диамин	Абсорбция		Кажущийся коэффициент диффузии × 10 <sup>-8</sup>	Отношение абсорбции вискозы к хлопку
		вискозой	хлопком		
Конго красный . . . .	Бензидин	3,1	1,2	5,16	2,6
Бензопурпурин 4В . . .	о-Толидин	3,3	1,13	4,6	2,9
Бензопурпурин 10В . .	о-Дианизидин	2,45	0,87	5,18	2,82
Дианоловый красный 2В	о-Дихлорбензидин	2,84	1,06	3,12	2,68
Изомер Бензопурпурина 4В . . . . .	м-Толидин	0,275	0,148	84,0	1,85

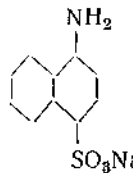
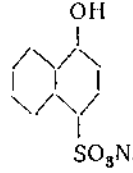
Величина абсорбции выражена в граммах красителя, поглощенного в состоянии равновесия 100 г сухой целлюлозы при крашении растворами, содержащими 0,05 г чистого красителя и 5,0 г хлористого натрия в 1 л при температуре крашения 90°. Кажущиеся коэффициенты диффузии<sup>61</sup> выражены в см<sup>2</sup>/мин. Красители табл. IV приготовлены из бензидина и четырех его производных; азосоставляющей во всех случаях служила нафтионовая кислота. Следовательно, результаты этих опытов показывают влияние заместителей в бензидиновом ядре на субстантивность дисазокрасителей. За исключением красителя из м-толидина, у которого замещение в положениях 2,2' вызывает заметное снижение субстантивности, у всех остальных красителей величина абсорбции одного порядка. Введе-

ние алкильных остатков в исходный диамин повышает субстантивность, в то время как хлор и метоксильная группа оказывают противоположное действие. Красители, приведенные в табл. V, приготовлены бисдиазотированием и сочетанием одного и того же диамина, о-дианизидина, с двумя молями различных азосоставляющих. Для получения Азофиолетового в сочетание вводят по одному моллю двух различных азосоставляющих и, следовательно, этот краситель по строению занимает промежуточное положение между Бензопурпурином 10В и Бензоазурином G. Замещение одной или двух аминогрупп оксигруппами, вызывающее большой батохромный эффект, последовательно снижает субстантивность. Это совпадает с предположением о том, что степень субстантивности зависит от прочности водородной связи, которая, в свою очередь, определяется наличием неподеленных электронов, образующих эту связь. Наблюдаемые закономерности согласуются с тем фактом, что аммониевые соединения более стабильны, чем оксониевые соединения. В связи с этим представляет интерес отношение Бензопурпурина к действию кислот (переход красной окраски в синюю) и Бензоазурина G к действию щелочей (переход синей окраски в красную).

Благоприятное влияние атома галоида на субстантивность видна из данных об абсорбции Азуринового яркого В. Аналогичное явление наблюдалось и в других группах красителей, например лейкосоединение тетраброминдиго значительно более субстантивно, чем лейкосоединение индиго. Влияние сульфогрупп в красителях, приведенных в табл. V, рассматривается в дальнейшем.

ТАБЛИЦА V

Красители, полученные из о-дианизидина

Краситель	Азосоставляющая	Абсорбция		Кажущийся коэффициент диффузии × 10 <sup>-8</sup>	Отношение абсорбции вискозы к хлопку
		вискозой	хлопком		
Бензопурпурин 10В		2,45	0,87	5,18	2,82
Бензоазурин G		1,45	0,70	2,74	2,06

<sup>89</sup> Levi, Journ. chim. Ind. appl. 4, 62 (1921).<sup>90</sup> Ruggly и сопр., Helv. Chim. Acta, 14, 127 (1931); 16, 858, 873 (1933).

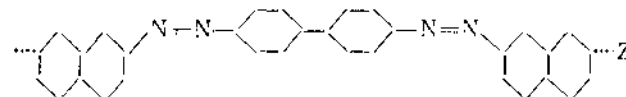
Продолжение

Краситель	Азосоставляющая	Абсорбция		Кажущийся коэфф- цент диффузии $\times 10^{-8}$	Отноше- ние абсорбции вискозой хлопком
		виско- зой	хлоп- ком		
Азофиолетовый		2,25	0,923	4,40	2,44
Диаминовый синий AZ		2,10	1,24	2,52	1,69
Чикаго голубой В		3,40	1,20	1,95	2,84
Небесный бензо- голубой		0,945	0,296	10,4	3,2
Дианиловый си- ний G		0,545	0,256	15,1	2,16
Азуриновый ярко- красный		0,990	0,388	6,8	2,56

Введение дополнительной аминогруппы в азосоставляющую (ср. Диаминовый синий AZ и Чикаго голубой В) не оказывает никакого влияния на субстантивность по отношению к хлопку, но вызывает большое повышение субстантивности по отношению к вискозе,

так как у вискозы более кислый характер, чем у природной целлюлозы; это обусловлено частичным образованием оксидцеллюлозы и большим содержанием карбоксильных групп.

Удельная вязкость метилцеллюлозы в водном растворе повышается при добавлении субстантивных красителей типа Конго красного, по-видимому, вследствие образования комплексных соединений метилцеллюлоза—краситель.<sup>91</sup> Наиболее эффективно повышают удельную вязкость красители, в молекуле которых на одной стороне плоскости Z находятся аминогруппы, а на другой стороне — гидрофильные группы, например Конго красный и Бензопурпурин 4В.



Активность снижается с увеличением числа окси- и сульфогрупп. Валько установил, что ориентация диполей по всей длине молекулы красителя и под прямым углом к ней благоприятствует субстантивности. Изучение прямых азокрасителей для хлопка и антрахиноновых кубовых красителей показало, что молекулярная симметрия является фактором, благоприятствующим появлению субстантивности. Так, например, Конго коринф и Конго красный более субстантивны, чем менее симметричный Конго рубиновый.<sup>5</sup>

Если красители, в молекуле которых имеется симметрический атом углерода, применять для крашения шерсти, шелка и хлопка, то не наблюдается разницы в скорости абсорбции оптически активных форм и не происходит расщепления рацемического соединения на антиподы.<sup>92</sup> Применяя бисдиазотирование активной и рацемической форм 2,2'-диамино-1,1'-динафтила и сочетание с фенил-Д-кислотой, Броне и Брукс<sup>93</sup> приготовили оптически активные и рацемические красители, обладающие скорее молекулярной, чем атомной асимметрией. Испытание этих красителей показало, что избирательной абсорбции красителей не происходит. Более ранние работы привели к заключению, что активные изомеры оптически активных красителей имеют одинаковые физические свойства, включая абсорбцию инертными и активными материалами, спектры поглощения и светопрочность.

Субстантивность бензидиновых красителей приписывалась тому, что они существуют в приблизительно прямолинейно вытянутой форме, способной присоединяться к прямым цепям молекул целлюлозы. Имеется некоторое сходство в форме пространственных моделей бензидиновых и родственных им красителей, а также целлю-

<sup>91</sup> Centola, Ricerca sci, 11, 905 (1940).

<sup>92</sup> Adams, Brode, JACS 48, 2193 (1926).

<sup>93</sup> JACS 63, 923 (1941).

лозы и целлобиозы.<sup>94</sup> Схемы молекул пяти субстантивных дисазо-красителей различных типов, изображенные на рис. 7, иллюстрируют их плоский удлиненный характер и их весьма грубое подобие остаткам целлобиозы в цепной молекуле целлюлозы.

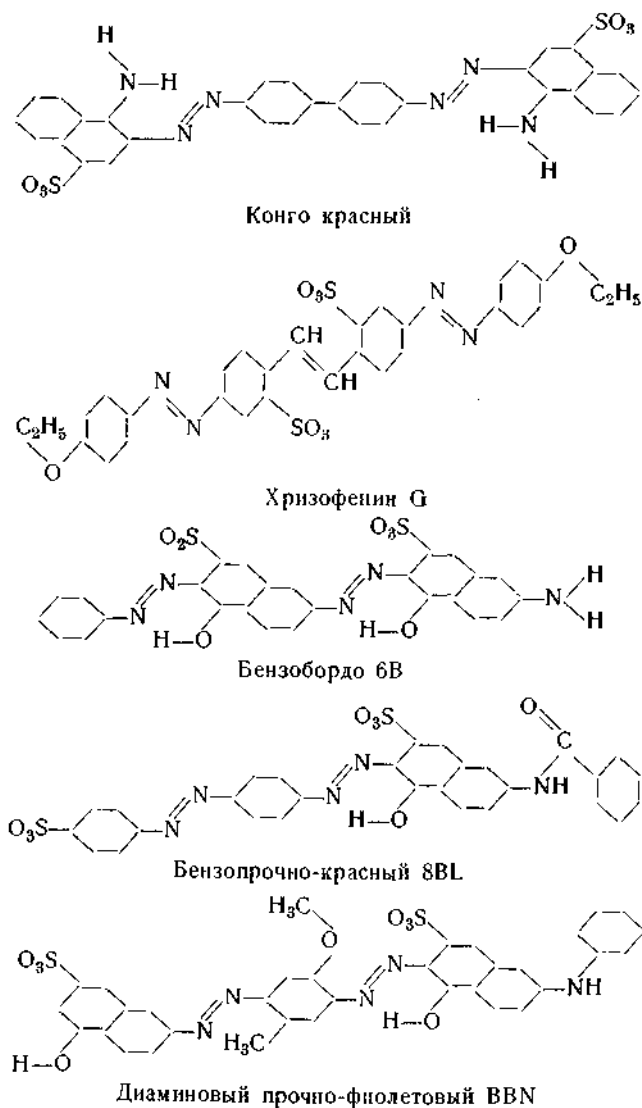


Рис. 7. Схемы строения молекул некоторых прямых красителей.

<sup>94</sup> Meyer, Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig, 1930.

Однако из рассмотрения схемы Хлорантина прочно-зеленого BLL (рис. 8), красителя, являющегося производным циануровой кислоты и обладающего превосходной субстантивностью по отношению к целлюлозе, ясно, что совсем не обязательно, чтобы молекула субстантивного красителя имела удлиненную или нитевидную форму, аналогичную форме молекул бензидиновых красителей.

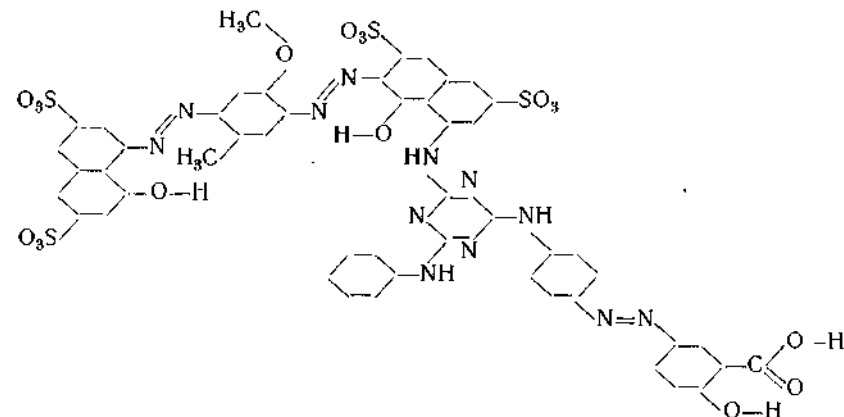


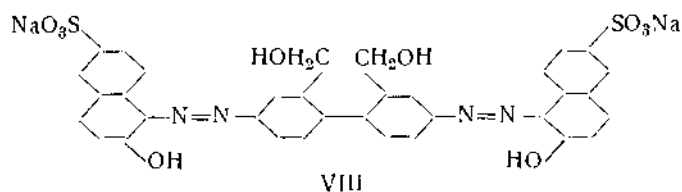
Рис. 8. Схема строения молекулы Хлорантина прочно-зеленого BLL.

Ниже будет приведено еще несколько примеров, подтверждающих это положение; необходимо подчеркнуть, что не все субстантивные красители являются «длинными линейными и планарными молекулами», как это часто утверждают.<sup>2, 19</sup> По-видимому, основным требованием, предъявляемым к азокрасителям, является такое расположение групп, способных образовывать водородную связь, при котором возможно было бы присоединение оксигрупп к повторяющимся остаткам целлобиозы в молекуле целлюлозы. Для относительно стабильного соединения красителя с целлюлозой, по-видимому, требуется наличие в молекуле красителя не менее двух водородных связей и расстояние между группами, участвующими в образовании водородных связей, около 10—11 Å, в соответствии с интервалами между остатками целлюлозы. Однако, как видно из схем, приведенных на рис. 7 для молекул пяти красителей, возможны значительные отклонения вследствие наличия большого числа оксигрупп в молекуле целлюлозы. В отношении влияния размера и формы молекул красителя на их субстантивность по отношению к целлюлозе интерес представляет наблюдение, что при крашении хлопка смесью Дифенила прочно-красного 5B supra I (Geigy) и Хлорантина прочно-зеленого BLL и последующей мыловке незрелые волокна преимущественно окрашиваются в зеленый цвет, а зрелые — в розовый.<sup>95</sup> Различие, по-видимому, связано с боль-

<sup>95</sup> Goldthwait и сопр., Textile World 97, 105 (1947).

шими размерами и менее линейной формой зеленого красителя и большей доступностью промежутков в менее ориентированных незрелых волокнах.<sup>96</sup>

Субстантивность бензидиновых красителей исчезает или значительно уменьшается при наличии *m*-заместителей, но она восстанавливается, если *m*-заместители образуют цикл, как в случае 3,6-диаминокарбазола или бензидинсульфона. Ранее отмечалось различие между Бензопурпурином 4В и его аналогом из *m*-толуидина в отношении агрегирования в водных растворах при разных температурах. Ходжсон<sup>97</sup> высказал предположение, что исчезновение субстантивности вызывается некопланарным характером 2,2'-замещенных дифенилов; он утверждал, что копланарность конфигурации ароматического ядра является необходимым условием субстантивности молекулы красителя. Гипотеза о значении копланарности подтверждается тем, что красители из 4,4'-диаминодибензила и диаминодифенилметана несубстантивны, в то время как красители из диаминотильбена и диаминоазобензола обладают субстантивностью. Однако необходимость планарной конфигурации молекулы красителя для связывания ее с цепью целлюлозы не вполне ясна, и мы пока еще не в состоянии определить природу и степень зависимости между планарностью молекулы красителя и его сродством к целлюлозе. Теоретически нетрудно представить себе присоединение к цепям целлюлозы в аморфных областях волокна больших молекул, не являющихся полностью копланарными. Во всяком случае, некоторые из имеющих данных о субстантивности красителей не могут быть согласованы с простым утверждением о наличии связи между планарностью и субстантивностью. Дисазокрасители из 4,4'-диаминодифенилсульфида являются красителями для шерсти, не обладающими субстантивностью по отношению к хлопку; однако при небольшом изменении углов между связями С—S молекулы этих красителей могут стать планарными. С другой стороны, известен ряд примеров непланарных красителей, обладающих субстантивностью по отношению к хлопку. Сен и Садисавам<sup>98</sup> отметили, что краситель VIII



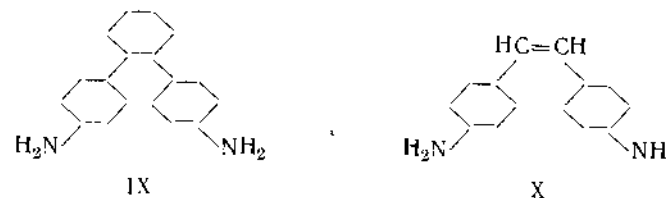
из бисдиазотированного 2,2'-диоксиметилбензидина и 2-нафтол-6-сульфокислоты обладает субстантивностью. Существенным факто-

<sup>96</sup> Work, Textile Research J. 19, 392 (1949).

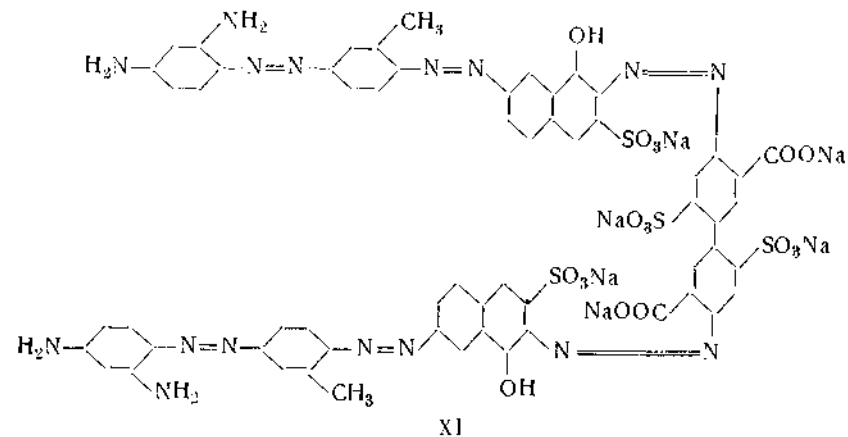
<sup>97</sup> J. Soc. Dyers Colourists 49, 213 (1933).

<sup>98</sup> J. Indian Chem. Soc. 9, 403 (1932).

ром, обуславливающим субстантивность этого красителя, по-видимому, является наличие оксигрупп в радикалах, находящихся в положениях 2,2'. Эти оксигруппы могут связываться посредством водородной связи со спиртовыми группами соответственно расположенных цепей целлюлозы в неупорядоченных областях волокна, так что образуется сложное переплетение молекул красителя и целлюлозы. Вторым примером является новый класс субстантивных азокрасителей, описанных Алленом и Пингертом,<sup>99</sup> полученных из 4,4'-диамино-*o*-терфенила (IX), которые по строению сходны с дисазокрасителями из 4,4'-диамино-*цис*-стильбена (X).



*o*-Дифенилбензолу приписывается непланарная конфигурация; следовательно, дисазокрасители из соединения IX не могут быть планарными.<sup>100</sup> Третьим аномальным примером может служить субстантивность красителей, полученных сочетанием иодированных диаминодифенилметанов с Чикаго-кислотой. Краситель XI, в молекуле которого бензидиновая компонента не может быть планарной, является коричневатого-черным красителем для хлопка.<sup>101</sup>

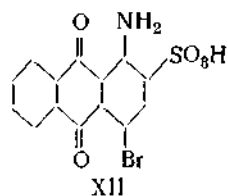


<sup>99</sup> J. Org. Chem. 9, 50 (1944).

<sup>100</sup> Clews, Lonsdale, Proc. Roy. Soc. London A161, 493 (1937).

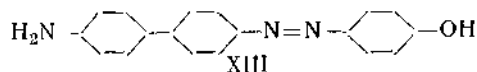
<sup>101</sup> Markush, Miller and Pharma-Chemical Corp., ам. пат. 2164932.

Кислотные антрахиноновые красители, полученные конденсацией 4-бром-1-аминоантрахинон-2-сульфокислоты (XII)

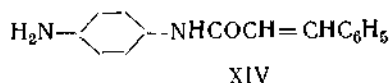


XII

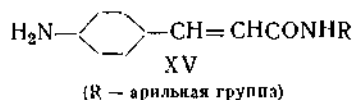
с ароматическими аминами и обычно применяемые в качестве красителей для шерсти,<sup>102</sup> приобретают субстантивность по отношению к хлопку, если в соответствующее положение аминокомпоненты вводится азо- или амидная группа. Примерами таких аминов являются соединения XIII, XIV и XV.



XIII



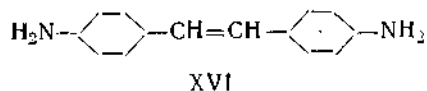
XIV



XV

(R — арильная группа)

Для проверки правильности гипотезы о необходимости для проявления субстантивности по отношению к хлопку удлиненной линейной структуры красителя, обеспечивающей возможность абсорбции его вдоль нитевидной молекулы целлюлозы, Руггли и Ланг<sup>103</sup> синтезировали красители из *цис*- и *транс*-форм 4,4'-диаминотильбена (X) и (XVI) бисдиазотированием их и сочетанием с нафтиновой кислотой и кислотой Невиль-Винтера (1-нафтил-4-сульфокислотой). Если решающее значение имела бы линейная конфигурация, то субстантивные красители могли бы получаться только из диамина XVI.

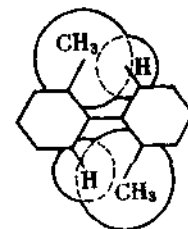


XVI

На самом же деле красители из диамина X не менее субстантивны, чем красители из диамина XVI. Восстановление красителей в исходные *цис*- и *транс*-диамины показывает, что во время сочетания

не происходит перегруппировки. Красители из *цис*-диамина дают полосы поглощения, сдвинутые в фиолетовую область спектра. Более глубокая окраска красителей, производных *транс*-стильбена, соответствует теоретическим представлениям. В *цис*-молекуле атомы водорода в *о*-положении препятствуют планарному расположению молекулы и нарушают резонанс, влияющий на оптические свойства.

Только для сравнительно небольшого количества соединений планарность молекулы была исследована методом дифракции рентгеновских лучей или электронной дифракции. Этими методами была доказана планарность молекул щавелевой кислоты, мочевины (за исключением атомов водорода), дифенила, терфенила, кватерфенила, дифенилацетилен, *п*-бензохинона, 1,3,5-тринитробензола, нафталина, антрацена, хризена, циануртриазида и фталоцианинов. На основании точных измерений электронной дифракции дифенила<sup>104</sup> было вычислено, что расстояние между атомами водорода в положениях 2 и 2' в копланарной молекуле дифенила равняется 1,84 Å. Поскольку кратчайшее расстояние между ато-

Рис. 9. Схема молекулы *о*-дитолила.

мами водорода в различных молекулах равно 2,0 Å, необходима некоторая затрата энергии для того, чтобы привести молекулу дифенила в планарное состояние. Кристаллы *транс*-стильбена и *транс*-азобензола содержат два вида пространственно различных молекул; половина молекул планарна, а половина непланарна.<sup>105</sup> Для суждения о планарности молекул красителей пользуются их схемами, построенными с учетом нормальных длин связей, углов между ними и вандерваальсовских радиусов атомов и групп.<sup>105</sup> Такая схема молекулы *о*-дитолила (рис. 9) показывает частичное перекрытие радиусов метильной группы и атома водорода в положениях, прилегающих к дифенильной связи, вследствие чего планарность молекулы нарушается. В бензидиновых красителях введение метильных групп в положения 2,2' и 6,6' бензидинового ядра препятствует копланарности и оказывает заметное влияние на спектры поглощения.<sup>106</sup> Пространственные препятствия резонансу оказывают гипохромное влияние на окраску.<sup>107</sup> Следовательно, окраска и субстантивность изменяются параллельно друг другу в той мере, в какой они зависят от копланарности молекулы. При сочетании с одинаковыми концевыми азосоставляющими диамины, образующие субстантивные дисазокрасители, дают более глубоко окрашенные

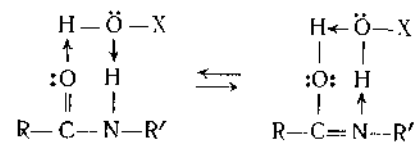
<sup>104</sup> K a r l e, Brockway, JACS 66, 1974 (1944).<sup>105</sup> Паулинг, Природа химической связи, Москва, 1946; см. также W h e l a n d, The Theory of Resonance, New York, 1944.<sup>106</sup> M o r r i s, Brode, JACS 70, 2485 (1948).<sup>107</sup> См. гл. VIII.<sup>102</sup> См. гл. XXIX.<sup>103</sup> Helv. Chim. Acta 19, 996 (1936).

красители, чем диамины, образующие несубстантивные красители.<sup>108</sup> Другим следствием нарушения планарности молекулы, приводящим к уменьшению взаимопроникновения электронных орбит, является значительное снижение интенсивности поглощения. При попытках связать субстантивность с планарностью молекул красителя, снижение интенсивности и абсорбции и вследствие этого получение более слабых выкрасок не следует смешивать со снижением субстантивности. Прежде чем сможет быть выдвинута общая теория субстантивности красителей в зависимости от планарности молекул, должны быть накоплены более глубокие и точные данные о геометрии молекул красителей, о характерных кривых поглощения света и о субстантивности, определенной на основании прямых измерений абсорбции красителей целлюлозой. Недавно Брукер провел очень интересное исследование о влиянии пространственных затруднений на планарность молекулы в ряду цианиновых красителей и показал, что максимумы поглощения могут быть смещены в сторону более длинных волн в результате «стеснения» двух ядер цианина и нарушения их копланарности;<sup>109</sup> это происходит, когда влияние «стесняющего» заместителя приводит к уменьшению стабильности (или энергии резонанса) доминирующей структуры. Он затронул также вопрос о связи между пространственными затруднениями, планарностью и молекулярной агрегацией; при этом следует помнить, что склонность красителей к агрегированию в водных растворах является показателем их субстантивности.

**Производные J-кислоты.** Многие азокрасители, компонентой которых является J-кислота, обладают высокой субстантивностью. Для промышленности представляют ценность дисазо- или трисазокрасители, у которых концевой азосоставляющей является J-кислота или N-бензоил-J-кислота, а также дисазокрасители, производные уреидов-J-кислоты (карбонил-J-кислоты) или ди-J-кислоты. Преимущество применения в качестве средней азосоставляющей при получении дисазокрасителей для целлюлозы J-кислоты, сочетающейся в щелочной среде, по сравнению, например, с H-кислотой или γ-кислотой состоит в том, что образуются красители с линейной структурой. При количественном изучении субстантивности азокрасителей, полученных из J-кислоты, Руггли или Лейпин<sup>110</sup> наблюдали, что, вопреки существовавшему ранее мнению, не все красители из J-кислоты обладают субстантивностью. Важным является наличие некоторых заместителей, например N-ацильной группы и в особенности всей комбинации компонентов. Субстантивность и способность к диффузии являются противоположными свойствами. Моноазокрасители (Амин → J-кислота) не субстантивны, и величина I5 (кото-

рую Руггли рассматривает как порог субстантивности), определенная его методом (изложенным выше), достигается только у красителя, полученного из анилина и м-аминобензоил-J-кислоты. Даже дисазокраситель (анилин → карбонил-J-кислота ← анилин) не достигает по субстантивности Конго красного. Наиболее субстантивным из изученных Руггли красителей оказался дисазокраситель (дегидроотиотолуидин → J-кислота → J-кислота), не применяемый в промышленности. Для получения промышленноценных красителей из J-кислоты наиболее часто в качестве диазосоставляющей применяется *n*-аминоацетанилид.

**Амидные группы.** Карбоксиамидные группы (—CO—NH—) способствуют повышению субстантивности, о чем свидетельствует высокая субстантивность красителей из N-бензоил-J-кислоты и уреида из J-кислоты. Наличие амидной группы является важной особенностью строения арилидов оксинафтойной кислоты и ациламиноантрахинонов. Ширм предположил, что энолизация с образованием гуапиловки —C(OH)=N— и конъюгации ее с другими двойными связями в молекуле увеличивает активность дополнительных валентных сил на концах конъюгированной цепи и приводит к увеличению адсорбции удлиненных молекул красителя на молекулах целлюлозы. Ширм связывает субстантивность производных мочевины с «половиной энолизацией» группы мочевины. Однако нет оснований предполагать существование такой энолизации, и имеющиеся данные скорее говорят о наличии амидной, а не имидо-енольной структуры. Инфракрасные спектры поглощения ряда простых амидов показывают, что они существуют преимущественно в кетонной форме и в сильно ассоциированном состоянии вследствие наличия водородных связей.<sup>111</sup> Кржикала и Эйстерт<sup>112</sup> изображали следующим образом связь между красителями, содержащими группы —CO—NH—, и целлюлозой.



где X — остаток целлюлозы, а R и R' — арильные группы.

Резонанс амидной группы (XVII A и XVII B), усиленный резонансным взаимодействием с конъюгированными системами, по-видимому, благоприятствует средству по отношению к целлюлозе.

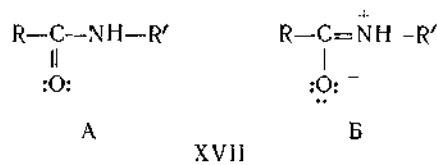
<sup>108</sup> См. также Blumberger, Rec. trav. chim. 63, 127 (1944).

<sup>109</sup> Brooker и сопр., Chem. Revs. 41, 325 (1947); см. также Brunings, Corwin, JACS 64, 593 (1942).

<sup>110</sup> Helv. Chim. Acta 22, 1170 (1939).

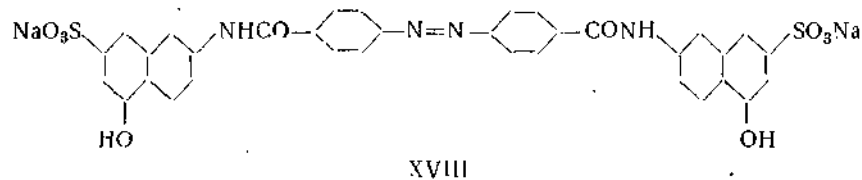
<sup>111</sup> Richards, Thompson, JCS 1248 (1947).

<sup>112</sup> J. prakt. Chem. 143, 50 (1935); Ann. 556, 91 (1944).



Тенденция группы  $-\text{CO}-\text{NH}-$ , содержащей неподеленные пары электронов, придавать молекуле красителя свойство легко связываться с целлюлозой, становится понятной, если учитывать, например, сродство амидов и анилидов к воде, с которой они образуют сложные агрегаты.<sup>113</sup> Для более ясного понимания роли амидной группы в сродстве красителей к целлюлозе было бы полезно получить данные о конфигурации и размерах амидной группы.

В ряду азокрасителей из J-кислоты увеличение числа групп  $-\text{CO}-\text{NH}-$  усиливает субстантивность. Азокрасители из соединения XVIII



и соответствующих азоксисоединений обладают большим сродством к хлопку.<sup>114</sup> Соединение с тремя амидными группами в молекуле может быть получено при взаимодействии аминов с цианурхлоридом; эта реакция используется для получения красителей, отличающихся высокой субстантивностью (см. гл. XVI).

Амиды, производные  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кислот, отличаются особенно высокой субстантивностью. Превосходное сродство к хлопку характерно для моноазокрасителей, у которых диазосоставляющей является моноцианнамоил-*n*-фенилендиамин, а азосоставляющей N-цианнамоил-Н-кислота или N-цианнамоил-J-кислота.<sup>115</sup> Насыщение двойной связи уничтожает субстантивность.

Хорошим примером влияния амидной группы на субстантивность могут служить ациламиноантрахиноны. Образующиеся при кубовании антрахинона и аминантрахинона щелочные соли лейкосоединений не обладают сродством по отношению к целлюлозе, но лейкосоединения бензоиламиноантрахинонов (особенно бензоильные производные 1,4- и 1,5-диаминоантрахинонов) обладают достаточно большой субстантивностью для практического крашения, хотя из кубовых красителей для хлопка, применяемых в промышленности, они наименее субстантивны. Красящие свойства лейкопроизводных

соединений антрахинонового ряда с ациламиногруппами в одном или в нескольких  $\alpha$ -положениях отчасти зависят от резонанса амидной группы и ее способности к образованию центров, участвующих в возникновении связи между красителем и целлюлозой. Однако поскольку аналогичные  $\beta$ -соединения обладают значительно меньшей субстантивностью, здесь должны действовать и другие факторы. Спектры поглощения  $\alpha$ - и  $\beta$ -бензоиламиноантрахинонов показывают, что так же, как и исходные амины,  $\alpha$ -соединение в видимой части спектра поглощает в области более длинных волн и интенсивность поглощения также несколько выше. Лейкопроизводное  $\alpha$ -бензоиламиноантрахинона в щелочном растворе также поглощает в видимой части спектра при больших длинах волн и более интенсивно, чем лейкопроизводные  $\beta$ -изомера. Это различие между  $\alpha$ - и  $\beta$ -бензоиламиноантрахинонами может быть объяснено образованием водородной связи между NH-группами и ближайшим атомом кислорода в антрахиноновом ядре только в случае  $\alpha$ -соединения.<sup>116</sup>

Интересным примером бесцветного вещества, субстантивность которого обеспечивается наличием нескольких амидных групп, служит Диазо светло-желтый 2G (см. гл. XII). Бесцветные производные стильбена, например Бланкофор R (см. гл. XX), также обладают субстантивностью по отношению к целлюлозе.

**Сульфогруппы.** С увеличением числа сульфогрупп повышается растворимость красителя в воде и эгализующая способность, но субстантивность обычно уменьшается. Красящие свойства зависят также от положения сульфогрупп относительно азогрупп. Влияние числа и положения сульфогрупп иллюстрируется данными, приведенными в табл. V. Все красители с четырьмя сульфогруппами в молекуле обладают величиной абсорбции более низкого порядка, чем с двумя сульфогруппами. Из сравнения Бензоазурина G и Диаминового синего AZ видно, что сдвиг сульфогруппы в концевой азосоставляющей в положение, более отдаленное от места присоединения азогруппы, значительно повышает субстантивность. Ширм<sup>80</sup> предположил, что субстантивности благоприятствует такое расположение сульфогруппы, при котором полярность распределяется равномерно вдоль молекулы красителя и перпендикулярно ее длине. В этом случае молекула красителя может связываться с целлюлозой, располагаясь параллельно цепи целлюлозы, причем гидрофильные сульфогруппы ориентируются в направлении, перпендикулярном волокну и вне его.<sup>117</sup> Связь между красителем типа

<sup>116</sup> Rao, Sunthakar. Неопубликованная работа.

<sup>117</sup> Викарстаф (см. ссылку <sup>2</sup>) рассматривает увеличение гигроскопичности хлопка при крашении прямыми красителями как доказательство той точки зрения, согласно которой молекулы красителя располагаются вдоль цепей целлюлозы, причем плоскости ароматических колец расположены под прямым углом к плоскости колец глюкозы, а группы, способствующие растворимости, направлены к водной фазе.

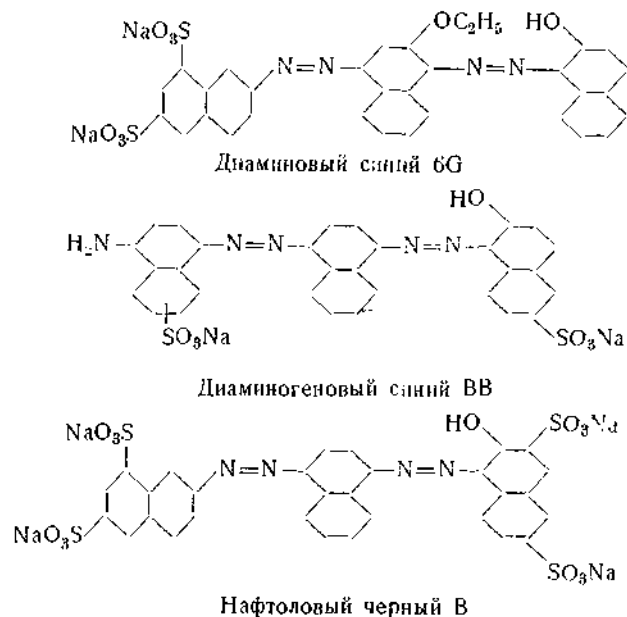
<sup>113</sup> Lassetre, Chem. Revs. 20, 259 (1937).

<sup>114</sup> IG, germ. pat. 135689.

<sup>115</sup> Deutsch, Hydrierwerke, англ. пат. 2195/1933.



Конго-красного и целлюлозой может рассматриваться как образование водородной связи между аминогруппами красителя и двумя первичными оксигруппами, расположенными с одной стороны двух соседних остатков целлобиозы, причем сульфогруппы располагаются вне цепи целлюлозы. Следующими примерами, иллюстрирующими влияние числа и положения сульфогрупп, могут служить Диаминовый синий 6G, Диаминогеновый синий ВВ и Нафтоловый черный В; первые два являются прямыми красителями для хлопка, а третий кислотным красителем для шерсти.



Ширм,<sup>80</sup> а также Ходжсон и Марсден<sup>118</sup> связывают различия в сродстве красителей с определенным жестким расположением одинарных и двойных связей в их резонансных гибридах; однако Нафтоловый черный В не субстантивен по отношению к целлюлозе главным образом вследствие повышенной растворимости, вызванной наличием двух добавочных сульфогрупп. Более низкая субстантивность красителей с  $\text{H}$ -кислотой в качестве концевой азосоединяющей по сравнению с аналогичными красителями из  $\text{J}$ -кислоты и  $\gamma$ -кислоты может быть частично приписана большей растворимости красителей из  $\text{H}$ -кислоты. Для сульфогрупп характерна большая склонность к образованию гидратов, и красители, в молекуле которых число сульфогрупп больше оптимального, имеют большее сродство к водной фазе, нежели к фазе целлюлозы. Следует также

иметь в виду, что дзета-потенциал целлюлозы отрицателен и действует на анионы отталкивающе.<sup>61</sup> Факторами, обуславливающими возможность применения Диаминового синего 6G и Диаминогенового синего ВВ в качестве прямых красителей для хлопка, являются наличие 1,4-дисазо-, *o*-оксиазогруппы и трех нафталиновых ядер в сочетании с наличием лишь двух сульфогрупп; наличие первичных аминогрупп в Диаминогеновом синем ВВ и этоксиальной группы в Диаминовом синем 6G также являются благоприятствующими факторами.

Азогруппа сильно способствует появлению субстантивности, и одного увеличения числа азогрупп в положениях 1,4 достаточно для получения ценных прямых красителей для хлопка, представляющих ценность для промышленности, при условии, что его растворимость обуславливается введением в соответствующие положения должного числа сульфогрупп. В торговом ассортименте красителей имеются дисазо-, трисазо- и тетракисазокрасители (например, Бензо ярко-зеленый В, Нафтогеновый синий 2R и красители, упомянутые в гл. XV), получающиеся по схеме ( $\text{A} \rightarrow \text{M}^1 \rightarrow \text{M}^2 \rightarrow \text{E}$ ) и для которых не применяются специфические промежуточные продукты, обуславливающие появление субстантивности, такие, как бензидин и  $\text{J}$ -кислота.

**Атомы серы.** По данным Руггли атомы серы в любой форме обуславливают субстантивность, однако правильнее было бы ограничить это утверждение циклическими серусодержащими системами. Например, дисазокрасители из 4,4'-диаминодифенилсульфида являются не прямыми красителями для хлопка, а кислотными красителями для шерсти. Примерами благоприятного влияния атомов серы на субстантивность красителя могут служить Примулин, Нафтоловый AS, Нафтоловый L4G и некоторые осерненные антрахиноновые кубовые красители, в молекулы которых входят тиазоловые кольца. Характерна также большая субстантивность лейкоиндиго по сравнению с лейкоиндиго. Субстантивны лейкосоединения сернистых красителей; по поводу же тех немногих сернистых красителей, строение которых определено, известно, что часть серы входит в состав тиазолового или тиазинового кольца. Тиофенольные группы, образующиеся при восстановлении дисульфидных мостиков сернистым натрием, также способствуют субстантивности.

Повышению субстантивности способствует не только наличие серусодержащих, но и пиразолоновых и других гетероциклических систем. Например, введением гетероциклических колец может быть повышена субстантивность соединений типа Нафтола AS и Нафтола AS—G. Другие примеры были приведены в гл. XXII.

**Конденсированные многоядерные системы.** В ряду красителей этого типа субстантивность повышается от бензола к нафталину, антрацену и более сложным многоядерным ароматическим системам. Лейкосоединения многих антрахиноновых кубовых красителей в щелочном растворе характеризуются хорошей субстантивностью

<sup>118</sup> J. Soc. Dyers Colourists 60, 210 (1944).

по отношению к целлюлозе. Например, лейкосоединения дибензантрона, его 16,17-диметоксипроизводного и изодибензантрона отличаются очень высокой субстантивностью. Следует напомнить, что длина волны и интенсивность максимума поглощения также повышаются в ряду бензол, нафталин, антрацен и т. д. Вероятно, что резонанс молекул, с которым связан<sup>107</sup> характер поглощения света, также обуславливает субстантивность красителей, являющихся производными этих кольцевых систем. Вследствие электронного резонанса между молекулами большие плоские молекулы в растворе склонны к полимеризации, на что иногда указывает появление в спектре поглощения  $\alpha$ -полосы.<sup>107</sup> По мере увеличения размера циклической системы возрастает склонность ароматических соединений к образованию продуктов присоединения (например, с пикриновой кислотой). Большая поляризуемость сложных циклических систем увеличивает возможность взаимодействия между красителем и целлюлозой. Несмотря на высказанное предположение, что основным механизмом связывания молекул красителя и целлюлозы является образование водородных мостиков, в настоящее время несомненно, что даже в отсутствие таких связей для межмолекулярного притяжения целлюлозы и красителей, например лейкосоединений антрахиноновых кубовых красителей с конденсированными многоядерными ароматическими системами, достаточно дисперсных и электростатических сил, возникающих в результате постоянных диполей в молекуле целлюлозы и красителя. Однако в этом случае

не исключается и образование водородных связей между оксигруппами целлюлозы и атомами кислорода хинонных групп красителя, возникающих после окисления лейкосоединения в исходное производное антрахинона. Чем больше число бензидных ядер в конденсированной полициклической системе, тем больше величина резонансной энергии, и следствием резонанса будет копланарная конфигурация молекулы. Лейкопроизводное 16,17-диметоксидибензантрона

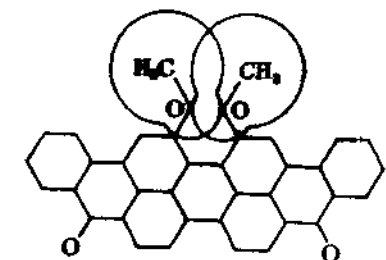


Рис. 10. Схема молекулы Каледонового нефритово-зеленого.

обладает высокой субстантивностью, но данные о копланарности его молекулы отсутствуют. На схематическом изображении молекулы этого красителя, приведенном на рис. 10, видно перекрывание вандерваальсовских радиусов вицинальных метоксильных групп. Тем не менее в результате сильно выраженной тенденции многоядерных ароматических кольцевых систем к образованию планарной конфигурации под действием очень большой энергии резонансной стабилизации возможно, что молекула приобретает планарность, причем изменяются валентные углы. Уже упоминалось о наблюдении, сделанном Бруке-

ром в ряду цианиновых красителей, что введение групп, нарушающих планарность молекулы красителя, вызывает сдвиг максимума поглощения в сторону более длинных волн.<sup>107, 109</sup> Аналогичным примером является различие в поглощении дибензантроном и 16,17-диметоксидибензантроном. Пространственные препятствия, вызванные наличием атомов водорода в положениях 16 и 17 в молекуле дибензантрона, сильно увеличиваются с введением в эти положения метоксильных групп, как, например в Каледоновом нефритово-зеленом. Поскольку добавочная энергия, необходимая для достижения планарности конфигурации молекулы, должна быть вычтена из энергии резонанса, максимум поглощения диметоксисоединения лежит при более длинных волнах, чем максимум поглощения самого дибензантрона; красители ряда дибензантрона синего цвета, а диметоксисоединения — синевато-зеленого. В то же время у диметоксисоединения наблюдается снижение интенсивности максимума поглощения.

Старые представления о том, что субстантивные красители имеют длинные нитевидные молекулы приблизительно прямолинейной формы, основанные на исследованиях азокрасителей бензидинового ряда, должны быть пересмотрены, исходя из строения субстантивных лейкосоединений антрахиноновых кубовых красителей. Средство сложного полициклического красителя с несколькими хинонными группировками в молекуле, например Индантренового хаки GG, по-видимому, объясняется связыванием молекулы красителя в подходящих точках с различными параллельно расположенными остатками целлюлозы, так что молекулы красителя играют роль мостиков или решетки в трехмерной системе связей. На основании имеющихся данных вычислено, что плоская молекула Индантренового хаки GG (принимая для него тетракарбазольную структуру, что не является вполне достоверным) имеет размеры несколько больше 16 Å по одной оси и больше 17 Å по перпендикулярной оси. Молекула этого красителя, по-видимому, имеет предельные размеры, при которых возможно проникание в субмикроскопические каналы волокон целлюлозы. Мортон нашел, что волокна китайской крапивы, окрашенные многими кубовыми красителями, обладают незначительным дихроизмом или вовсе не обладают им. Исключениями являются Каледоновый желтый 5G, Каледоновый золотисто-оранжевый 3G и Каледоновый желтый 2R.<sup>119</sup> В восстановленной форме окраски обладают положительным дихроизмом.<sup>55</sup> На этом основании Мортон заключил, что молекулы субстантивных лейкосоединений ориентированы под влиянием молекул целлюлозы, что не происходит с молекулами окисленного красителя.<sup>55</sup> Однако это еще нельзя рассматривать как доказательство того, что молекулы красителя удерживаются в целлюлозе только вследствие их нерастворимости. Иногда, в отличие от целлюлозы, окрашенной прямыми

красителями для хлопка, у целлюлозы, окрашенной кубовыми и азоидными красителями, наблюдается изменение химической структуры. Методика этого исследования заключалась в извлечении красителя из волокна пиридином, растворении целлюлозы в медно-аммиачном растворе и изучении оптической активности и вязкости раствора.<sup>120</sup>

Общей особенностью антрахиноновых кубовых красителей является анулярная конфигурация конденсированных кольцевых систем. Из изомерных дигидроантрахиноназинов, индантрон, имеющий бис-ангулярное расположение, обладает субстантивностью, необходимой для практического крашения. Другими примерами могут служить бис-акридон, Индантеновый фиолетовый VN и производные карбазолов, полученные из 1,1'-антримидов. Брэдли<sup>121</sup> отметил интересную аналогию между зависимостью канцерогенной активности высших ароматических углеводородов от их строения и зависимостью средства лейкосоединений производных антрахинона к текстильным волокнам от их строения. Канцерогенной активностью обладают такие углеводороды, родственные антрацену, которые получают присоединением алкильных групп или углеводородных колец в положениях 1,2 или 1,2,5,6, в то время как другие изомеры, за немногими исключениями, инертны.<sup>122</sup> Такое анулярное расположение конденсированных ядер, по-видимому, в той же мере обуславливает и красящие свойства производных антрахинона. В то время как 1,2-бензантрахинон является слабым кубовым красителем, ни антрахинон, ни нафтаценхинон не обладают средством к волокну. Ядро 1,2-бензпирена в равной мере активно как структура, обуславливающая канцерогенность, и как элемент структуры кубовых красителей. Сам 1,2-бензпирен является значительно более сильным канцерогенным веществом, чем 1,2-бензантрацен или 1,2,5,6-добензантрацен. Аналогично этому 2,3,7,8-добензпирен-1,6-хинон (*транс*-форма) является значительно более субстантивным кубовым красителем, чем 1,2-бензантрахинон и чем *цис*-соединение (2,3,6,7-добензпирен-1,8-хинон). Хотя не доказано наличие химического взаимодействия при канцерогенезисе, Физер показал, что канцерогенные углеводороды обладают сильно выраженной склонностью к реакциям замещения. Особенно поразительной является их способность сочетаться с солями диазония.<sup>123</sup> Уилэнд и Паулинг считают, что реакционная способность ароматических систем зависит от распределения  $\pi$ -электронов в молекуле.<sup>124</sup> Были сделаны также попытки установить зависимость канцерогенной активности

полициклических ароматических углеводородов от оптимальной плотности  $\pi$ -электронов в некоторых положениях.<sup>125</sup> Эти соображения представляют интерес для исследования зависимости между строением антрахиноновых кубовых красителей и средством их лейкосоединений к текстильным волокнам.

При проведении первого количественного изучения абсорбции кубовых красителей хлопком из щелочных растворов их лейкосоединений, Джик связал влияние пиридина на уменьшение абсорбции с его способностью повышать окислительно-восстановительный потенциал системы, образованной раствором лейкокрасителя, находящегося в равновесии с твердой окисленной формой.<sup>126</sup>

Превращение лейкосоединений кубовых красителей в натриевые соли сернокислых эфиров (Индигозоли и Соледоны) сильно уменьшает субстантивность. Это уменьшение субстантивности может быть связано с изменением коллоидного и электрохимического характера раствора, а также с влиянием серноэфирных групп, проявляющимся в уменьшении резонанса молекул. Как правило, среди Индигозоль и Соледонов антрахиноновые производные обладают более высокой субстантивностью, чем производные индиго и тиоиндигоиды, и в каждой группе субстантивность изменяется почти аналогично изменению субстантивности лейкопроизводных исходных красителей.

Сульфокислоты некоторых полициклических соединений обладают достаточно большой субстантивностью по отношению к целлюлозе и могут применяться в качестве красителей для хлопка. Примером таких красителей являются бисоксазины и флуориндены, упоминавшиеся в гл. XXV. Полициклические кубовые красители антрахинонового ряда, например дибензантрон, субстантивны не только в форме их лейкопроизводных, но обладают достаточным средством по отношению к хлопку, даже в просульфированном виде.<sup>127</sup>

Сульфированные фталоцианины субстантивны по отношению к целлюлозным волокнам. В то время как соли аммония, сульфония и оксония, обычно применяемые в качестве основных красителей, обладают небольшим средством по отношению к целлюлозе или вовсе не обладают им, основные красители, являющиеся производными фталоцианина, обладают субстантивностью по отношению к целлюлозе. Даже тетрадиазониевые соли, полученные из тетрааминофталоцианинов, обладают средством по отношению к целлюлозе, и это несомненно связано с плоской, планарной конфигурациями и полностью ароматическим характером молекул фталоцианинов (гл. XXXVII).

<sup>120</sup> Brass, Schreier, Kolloid-Z. 106, 155 (1944).

<sup>121</sup> Nature 137, 404 (1936).

<sup>122</sup> Cook и сопр., Proc. Roy. Soc. London B 111, 455, 485 (1932); B117, 318 (1935).

<sup>123</sup> Л. Физер и М. Физер, Органическая химия, Москва, 1949.

<sup>124</sup> JACS 57, 2091 (1935); см. также Longuet-Higgins, Coulson, JCS, 971 (1949).

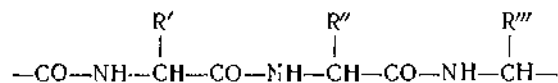
<sup>125</sup> Pullman, Ann. chim. 2, 5 (1947); Pullman, Pullman, Experientia 2, 364 (1946).

<sup>126</sup> J. Textile Inst. 40, T57 (1949).

<sup>127</sup> Pandit, неопубликованная работа; см. также Иоффе, Кекконен, Калита, ЖОХ, 14, 816 (1944).

## СРОДСТВО КРАСИТЕЛЕЙ К ШЕРСТИ

Физические свойства шерстяного волокна были описаны ранее (см. гл. VI). В химическом отношении шерсть представляет собой протеин, относящийся к обширной группе кератинов, характеризующихся тем, что в качестве продуктов их гидролиза образуются серо-содержащая аминокислота — цистин. В кератине шерсти содержится около 17% азота, а содержание серы колеблется в пределах 2,5—4,5%. Состав шерсти значительно менее постоянен, чем состав целлюлозных волокон, не только в пределах разных сортов шерсти, но и в разных частях одного и того же волокна. Однако во всех случаях основная химическая характеристика определяется кератином, являющимся представителем протеинов. Кислотные красители окрашивают наружный слой более интенсивно, чем внутренний, а основные красители оказывают противоположное действие.<sup>128</sup> Как шерсть, так и шелк являются полипептидами общей формулы



но шерсть имеет более сложное химическое строение, так как содержит более разнообразные боковые цепи R. Фиброин шелка состоит в основном из четырех аминокислот: глицина (43,8%), аланина (26,4%), серина (12,6%) и тирозина (10,6%), составляющих в сумме 93,4 г на 100 г волокна; одиннадцать других аминокислот составляют всего около 19 г.<sup>129</sup> Среди продуктов гидролиза шерсти было идентифицировано восемнадцать аминокислот. В противоположность шелку шерсть содержит лишь около 20% низкомолекулярных аминокислот, а около 50 вес. % протеина шерсти приходится на боковые цепи.<sup>130</sup> Аминокислотами шерсти, главным образом определяющими ее химическую активность и красильные свойства, являются: цистин (12,7%); три кислоты с основными боковыми цепями в молекуле — аргинин (10,4%), гистидин (0,7%) и лизин (3,3%); оксилизин, присутствующий в небольшом количестве (0,21%); две аминокислотные кислоты — глутаминовая (15,3%) и аспарагиновая (7,3%) кислоты. Тирозин (5,8%), серин (9,4%) и треонин (6,76%) с оксигруппами в молекуле могут играть меньшую роль в крашении, образуя водородную связь с азо- и другими соответствующими группами. Почти все количество серы, содержащейся в шерсти, входит в состав цистина; метионин содержится

в количестве не больше 0,71%. Характер боковых цепей показывает, что молекулы кератина связываются между собой ковалентными дисульфидными связями, солеобразными связями между основными боковыми цепями (например, аргинин и лизин) и кислотными боковыми цепями (аспарагиновая и глутаминовая кислоты), водородными мостиками, эфирными связями (например, между серином и остатками глутаминовой кислоты) и вандерваальсовскими силами притяжения между сравнительно неактивными боковыми цепями. Образующиеся таким образом полипептидные слои или решетки связываются затем в пучки водородными связями и силами Вандер-Ваальса.

Аргинин  $H_2N-C(=NH)-NH-CH_2CH_2CH_2CH(NH_2)-COOH$

Лизин  $H_2N-CH_2CH_2CH_2CH_2CH(NH_2)-COOH$

Аспарагиновая кислота  $HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$

Глутаминовая кислота  $HOOC-CH_2CH_2CH(NH_2)-COOH$

Тонкая структура шерсти, подобно структуре целлюлозы, состоит из кристаллических и аморфных областей. Отличительной особенностью шерстяного волокна по сравнению с целлюлозным или шелковым состоит в том, что нерастянутая шерсть ( $\alpha$ -кератин) дает рентгенограмму, отличную от рентгенограммы растянутой шерсти ( $\beta$ -кератин); последняя похожа на рентгенограмму шелка. При растягивании шерсти в холодной воде превращение обратимо и по прекращении растяжения; шерсть, оставленная в воде, дает такую же рентгенограмму, как и не растянутое волокно. Период идентичности вдоль оси волокна  $\alpha$ -кератина около 5,15 Å,  $\beta$ -кератина — около 6,66 Å, а шелка 7 Å. При превращении  $\alpha \rightarrow \beta$ -кератин происходит растяжение полипептидных цепей примерно на 100%. В соответствии с этим можно предположить, что у  $\alpha$ -кератина происходит своего рода свертывание полипептидных цепей, однако более точно природа таких витков пока не выяснена.<sup>131</sup>

На основании анализа изотермы адсорбции воды было вычислено, что несколько меньше половины шерсти не взаимодействует с водой и что ее можно рассматривать как находящуюся в кристаллической фазе.<sup>132</sup> Средний диаметр пор в шерсти, набухшей в воде, равен 35—41 Å, т. е. он того же порядка, как диаметр пор целлюлозного волокна.<sup>133</sup> Молекулы кислотных красителей, имеющие относительно небольшие размеры, легко проникают в поры

<sup>128</sup> Stoves в книге *Fibrous Proteins*, Society of Dyers and Colourists, 1946.

<sup>129</sup> Coleman, Hewitt в книге *Fibrous Proteins*, Society of Dyers and Colourists, 1946.

<sup>130</sup> Harris, Brown в книге *Fibrous Proteins*, Society of Dyers and Colourists, 1946.

<sup>131</sup> Hailwood, Horrobin, Symposium of the Faraday Society on Swelling and Shrinking 84, 1946.

<sup>132</sup> Speakman, Proc. Roy. Soc. London, A132, 167 (1931); Speakman, Clegg, J. Soc. Dyers Colourists 50, 348 (1934).

неупорядоченных областей шерстяного волокна, набухшего в горячей воде, и диффундируют через них. С повышением температуры степень набухания увеличивается, и максимальная абсорбция красителей происходит при температуре кипения или при температуре, близкой к кипению. В этих условиях молекулы красителя способны свободно мигрировать по всему волокну, переходя из одной поры в другую, в результате чего достигается равномерное окрашивание. При охлаждении происходит процесс, обратный набуханию, и поры снова приобретают приблизительно первоначальные размеры. Если окрашенное волокно вновь обрабатывать кипящей водой, то снова происходит набухание, сопровождающееся диффузией молекул красителя или «сходом» красителя с волокна в воду. Этим объясняется сравнительно низкая прочность к стирке эгализующих кислотных красителей на шерсти или прямых красителей на хлопке. Чем больше размеры молекулы красителя, тем менее свободно она может мигрировать как в межмицеллярное пространство, так и из него; вообще чем меньше эгализующая способность красителя, тем больше его прочность к стирке. Спикмэн и Клегг связывали эгализующую способность красителей с коллоидным характером их растворов. Чем меньше тенденция красителя к агрегированию, тем больше его эгализующая способность. Склонность красителя к образованию коллоидного раствора в кислой красильной ванне увеличивается с повышением молекулярного веса и уменьшается с увеличением степени сульфирования.<sup>133</sup> Улучшение прочности к стирке, поскольку это связано с механическим закреплением красителя в порах волокна, естественно, может быть достигнуто увеличением размера частиц красителя вследствие агрегации. Азотидные и кубовые красители агрегируются при мыловке; однако нет никаких экспериментальных доказательств агрегации кислотных красителей в волокне при обычных методах крашения шерсти кислотными красителями. Методы эти сводятся лишь к обработке волокна кипящим раствором красителя в присутствии серной кислоты и глауберовой соли. С другой стороны, кислотные красители на шерсти обладают значительно большей прочностью к стирке, чем прямые красители на хлопке. Следовательно, связь волокно — краситель в этом случае должна быть более стабильной. Когда для крашения шерсти применяется протравной краситель в присутствии хромовых солей, на уменьшение эгализующей способности и повышение прочности к стирке влияют два различных фактора. Первый из них — образование хромового комплекса азокрасителя, значительно превышающего по размеру не содержащий металл краситель. Вторым фактором является образование химического соединения между красителем, волокном и хромом.

Наличие в молекуле шерсти ионных связей между аминокруппами и карбоксильными группами, содержащимися в боковых цепях соседних молекул кератина, дает возможность составить простое и в основном правильное представление о механизме краше-

ния шерсти кислотными красителями в присутствии такой кислоты, как серная. Ионы водорода диффундируют в волокно и нейтрализуют анионные заряды карбоксильных групп. Затем электронейтральность сохраняется вследствие диффузии анионов в волокно; более подвижные сульфатионы (из серной кислоты и глауберовой соли) диффундируют в волокно с большей скоростью, чем более тяжелые анионы красителя. Анионы обоих типов конкурируют между собой за насыщение катионных зарядов аммонийных групп волокна, и количество красителя, адсорбированного в конечном итоге волокном, зависит от многих факторов, как-то: от сродства анионов красителя к волокну и от концентрации кислоты и глауберовой соли.<sup>134</sup>

Несмотря на то, что кислотные красители представляют собой органические соединения с молекулярным весом порядка нескольких сотен, они являются сильными кислотами, так как в их молекулах обычно имеется от одной до трех сульфогрупп. Величина  $K_a$  для многих из них<sup>135</sup> колеблется от  $10^{-1}$  до  $10^{-2}$ , т. е. она того же порядка, как для трихлоруксусной кислоты или для второй степени диссоциации серной кислоты. Поэтому способность шерсти к соединению с соляной кислотой и другими простыми кислотами дает возможность судить о количественных отношениях между волокном и красителем при крашении шерсти кислотными красителями. При титровании шерсти соляной кислотой реакция присоединения заканчивается при pH 1, причем абсорбируются 80 миллиэквивалентов кислоты на 100 г сухой шерсти.<sup>136</sup> Количество связанной кислоты приблизительно равно соответствует содержанию цепей с основными группами:  $\alpha, \epsilon$ -диаминокислоты (лизина), производных гуанидина (аргина) и производных имидазола (гистидина). Однако нельзя считать, что точный механизм реакции между шерстью и кислотой полностью выяснен. Одно из объяснений основано на представлении об установлении равновесия между шерстяным волокном с внутренними ионными связями и шерстью, вступившей в соединение с внешним анионом, протоном или с тем и другим одновременно.<sup>137</sup> Джилберт и Райдил<sup>138</sup> считают это объяснение неудовлетворительным и выводят уравнение, включающее величину потенциала на волокне в течение процесса адсорбции кислоты при различных условиях. Уравнение Джилберта — Райдила оказалось справедливым для системы кислота — краситель Оранжевый II — шерсть.<sup>139</sup>

<sup>134</sup> E16 d, Trans. Faraday Soc. 31, 305 (1935).

<sup>135</sup> Ender, Müller, Melland Textilber. 18, 906 (1937); см. также *ibid.* 18, 633, 732, 809, 991 (1937).

<sup>136</sup> Speakman, Stott, Trans. Faraday Soc. 31, 1425 (1935).

<sup>137</sup> Steinhardt, Harris, J. Research Natl. Bur. Standards U. S. 24, 335 (1940).

<sup>138</sup> Proc. Roy. Soc. London 182A, 335 (1944); Gilbert, *ibid.* 183A, 167 (1944).

<sup>139</sup> Meggy, Trans. Faraday Soc. 43, 502 (1947). Абсорбцию одноосновных кислотных красителей найлоном можно объяснить механизмом Джилберта — Райдила; Remington, Gladding, JACS 72, 2553 (1950).

Сродство кислоты красителя Оранжевый II к шерсти составляет 10,3 ккал на моль при 60°; из них 6 ккал относятся к взаимодействию с Н-ионами, остальное к взаимодействию с анионами красителя.<sup>139</sup> На основании измерений Спикмэна и Клегга<sup>133</sup> Джилльберт установил, что у четырех пар красителей, отличающихся наличием бензольного или нафталинового ядра в молекуле, сродство увеличивается на 1,1—1,5 ккал. Введение дополнительной сульфогруппы уменьшает сродство на 0,9—1,0 ккал.<sup>137</sup>

Лемин и Виккерстафф<sup>140</sup> определяли сродство кислотных красителей к шерсти на основе измерения нормального химического потенциала красителя в процессе его адсорбции на волокно. Они вывели уравнение, в соответствии с которым сродство может быть определено на основании измерений равновесия: а) адсорбции свободных кислот красителя шерстью, б) вытеснения анионов красителя из окрашенной шерсти неорганическими анионами и в) конкуренции между двумя красителями за участки в шерстяном волокне. Для шести изученных ими красителей все эти методы дали совпадающие величины сродства; величины же сродства анионов этих всех шести красителей (азокрасители: Нафталиновый оранжевый G, Метаниловый желтый YK, Кумасси красный G и антрахиноновые производные: Сольвэй ультра синий В, Сольвэй пурпурный R и Сольвэй синий R) колебались, но всего лишь в пределах от 4,2 до 7,0 ккал. Эти величины не удалось согласовать с различиями химического строения красителей, их красящих свойств и прочностей к стирке. Петерс измерил адсорбцию ряда красителей двух типов с алкильными цепями в молекуле различной длины и на основе этих измерений изучил влияние алкильных цепей на величину сродства. С увеличением длины цепи сродство увеличивается почти линейно и инкремент сродства на одну метиленовую группу для обоих классов красителей равен 400 кал.<sup>141</sup>

Петерс и Спикмен нашли, что средний молекулярный вес фракции шерсти, не переходящей в раствор при обработке перекисью хлора, проводившейся для того, чтобы разорвать перекрестные связи между цистиновыми цепями,<sup>142</sup> равен 8000. Наличие таких коротких протениновых цепей и вытекающая из этого доступность концевых аминокрупп обеспечивают способность связывать кислоту, значительно превышающую 80 миллиэквивалентов на 100 г сухой шерсти, определенную по изменению рН раствора при обработке шерсти кислотой и обусловленную наличием основных боковых цепей лизина, аргинина и гистидина. Значение рН внутри волокна, которое

не может быть непосредственно измерено, может быть все же вычислено. Петерс и Спикмэн нашли, что даже суммарное содержание боковых цепей и концевых аминокрупп не может объяснить наблюдаемую способность связывать кислоту. Поэтому они пришли к выводу,<sup>143</sup> что мембранное равновесие Доннана дает более точное представление о сущности кислотного крашения шерсти, чем теория Джилльберта — Райдила.<sup>142, 144</sup>

Имеется ряд доказательств, что соединение шерсти с кислотными красителями происходит стехиометрически и соответствует реакционной способности простых кислот.<sup>135, 145</sup> Несмотря на это, многие факты свидетельствуют о более сложном механизме процесса кислотного крашения. Одним из них является наблюдение Эстбери, что рентгенографический анализ шерсти, насыщенной кислотным красителем, иногда обнаруживает наличие свободного кристаллического красителя.<sup>146</sup> Анионы красителя не проникают в кристаллиты, но Спикмэн и Эллиот нашли, что кристаллическая фаза шерсти относительно богата аминокислотами, содержащими боковые цепи основного характера.<sup>147</sup> Они показали, что фенол-2,4,6-трисульфокислота соединяется с шерстью как трехосновная кислота, так что электрическая нейтральность волокна достигается под влиянием поливалентных ионов, действующих тогда, когда они находятся на определенном расстоянии хотя бы от некоторых из основных боковых цепей волокна. Таким образом реакция соединения шерсти с кислотными красителями может быть стехиометрической. Протоны проникают в кристаллиты, и эквивалентное количество анионов красителя адсорбируется на поверхности мицелл до тех пор, пока не установится электростатическое равновесие. Такая система не согласуется с принципом Паулинга,<sup>148</sup> по которому электрическая нейтральность должна устанавливаться в минимальном пространстве.<sup>149</sup> Спикмэн считает это возможным вследствие мицеллярной структуры волокна и подвижности электронов в протенинах.<sup>131, 150</sup> В результате анионы красителя могут находиться в волокне частично связанными ионной связью с основными боковыми цепями в аморфной фазе и частично адсорбированными на поверхности кристаллитов. Волокна шерсти можно более или менее длительно фиксировать (или удерживать в растянутом состоянии), растягивая их под действием кипящей воды или пара. Рентгенографическое изучение окрашенных волокон, подвергнутых такой обра-

<sup>143</sup> E lö d, Trans. Faraday Soc. 29, 327 (1933).

<sup>144</sup> Contrast Kitchener, Alexander, J. Soc. Dyers Colourists 65, 284 (1949), Textile Research J. 20, 203, 481 (1950).

<sup>145</sup> Smith, Harris, J. Research Natl. Bur. Standards U. S. 19, 81 (1937).

<sup>146</sup> Textile Fibres under the X-rays, ICI (Dyestuffs).

<sup>147</sup> Speakman, Elliott в книге Fibrous Proteins, Society of Dyers and Colourists, 1946.

<sup>148</sup> JACS 51, 1010 (1929).

<sup>149</sup> Barrer в книге Fibrous Proteins, Society of Dyers and Colourists, 1946.

<sup>150</sup> Denbigh, Nature 154, 642 (1944).

<sup>140</sup> J. Soc. Dyers Colourists 63, 405 (1947). Общий подход к проблеме адсорбции кислот, оснований и красителей протениновыми волокнами приведены Виккерстаффом (см. ссылку 2, где рассмотрены работы в этой области Эледа, Спикмэна, Джилльберта и Райдила и др.).

<sup>141</sup> Неопубликованная работа, упомянутая Виккерстаффом (см. ссылку 2).

<sup>142</sup> J. Soc. Dyers Colourists 65, 63, 285 (1949); Dyer 99, 71 (1948).



ботке, показало, что присоединение красителя к волокну оказывает ориентирующее влияние на структуру. Спикмэн предполагает, что это явление может вызываться частичным дроблением мицелл; этому же можно приписать ослабление волокна в жестких условиях крашения.<sup>151, 152</sup> Соединение шерсти с кислотами, обладающими высокой степенью сродства, может привести к значительному гидролизу амидных боковых цепей.<sup>153</sup> Хотя нет оснований считать, что это происходит в обычных условиях крашения, все же высокая реакционная способность дисульфидных и амидных связей в молекулах протеинов не позволяет полностью исключить возможности химического изменения шерстяного волокна в процессе крашения.

Важно отметить, что абсорбция протонов, в результате которой шерстяное волокно приобретает катионоидную активность и способность к притяжению анионов красителя, не является необходимой стадией процесса крашения кислотными красителями. Существуют такие кислотные красители, которые субстантивно абсорбируются волокном при значениях рН, превышающих изоэлектрическую точку шерсти.<sup>154</sup> Субстантивность кислотных красителей к шерсти меняется в широких пределах, так же как субстантивность красителей к целлюлозе. Была установлена зависимость между молекулярными весами ряда органических кислот и их сродством к шерсти.<sup>155</sup> В то время как абсорбция такого красителя, как Оранжевый G (анилин → G-кислота; мол. вес 452), образующего истинный раствор в воде, очень сходна с абсорбцией соляной кислоты, коллоидальный краситель Полярный желтый R (пиразолоновый краситель с *n*-толуолсульфонилэфирной группой в молекуле; мол. вес 832) абсорбируется при 100° не более чем в количестве 140 миллиэквивалентов на 100 г шерсти.<sup>151</sup> Несмотря на то, что определенную роль могут играть механические факторы, например отношение размера молекул красителя к диаметру пор в аморфной области шерстяного волокна, все же можно считать, что природа протеина или смеси протеинов, образующих кератин, определяет возможность непосредственного связывания молекул красителя шерстью под действием сил Ван-дер-Ваальса или водородных связей.<sup>156</sup>

Александр и Чэrmэн<sup>156</sup> недавно изучили абсорбцию шерстью красителя, содержащего в молекуле длинную цепь атомов углерода (Карболановый розовый BS, ICI, алкильное производное Азогеранина 2GS или Китонового желтого S, CI 637). Кинетические кривые показали, что при этом сначала протекает быстрая, но непро-

должительная реакция, за которой следует значительно более медленная. Величина начальной адсорбции связана с поверхностной активностью раствора. Краситель осаждается на поверхности волокна, которая, будучи неполярной, является поверхностью раздела для адсорбции поверхностно-активных веществ.

Шерсть обладает сродством не только к кислотным и основным красителям, что вызывается наличием в молекуле кератина основных и кислотных боковых цепей, но, подобно целлюлозе, к лейкосоединениям сернистых и кубовых красителей и к анилидам *o*-оксикарбоновых кислот в щелочном растворе. Инфракрасные спектры поглощения доказывают наличие в молекулах протеинов водородных связей, и основой строения протеинов обычно является образование многократных водородных связей между соседними полипептидными цепями.<sup>157</sup> Денатурация протеинов обусловлена разрывом этих перекрестных связей, и абсорбция красителей протеиновыми волокнами частично представляет собой аналогичный процесс, при котором водородные связи между молекулами кератина заменяются водородными связями между молекулами кератина и красителя. С этой точки зрения ясно, что наличие в молекуле красителей групп, способных к образованию водородных связей, является структурным фактором, благоприятствующим возникновению у них сродства как к целлюлозным, так и к протеиновым волокнам.

<sup>157</sup> Huggins, Ann. Rev. Biochem. 11, 27 (1942); см. также Rodebush, „The Hydrogen Bond“ в книге Advances in Nuclear Chemistry and Theoretical Organic Chemistry, New York, 1945; Hunter, Annual Repts. Chem. Soc. London, 43, 141 (1946).

<sup>151</sup> Goodall, Hobday, J. Soc. Dyers Colourists 55, 529 (1939); Steinhardt, Fugitt, J. Research Natl. Bureau Standards U. S. 29, 315 (1942).

<sup>152</sup> Skinner, Vickerstaff, J. Soc. Dyers Colourists 61, 193 (1945).

<sup>153</sup> Steinhardt, Fugitt, Harris, J. Research Natl. Bur. Standards U. S. 26, 293 (1941); 28, 191, 201 (1942); 29, 417, 425 (1942).

<sup>154</sup> Elöd, Reutter, Melland Textilber. 20, 57 (1939).

<sup>155</sup> Valko, J. Soc. Dyers Colourists 55, 173 (1939).

<sup>156</sup> Textile Research J. 20, 761 (1950).

## Глава XLIII

ИДЕНТИФИКАЦИЯ, АНАЛИЗ И ИСПЫТАНИЯ  
КРАСИТЕЛЕЙ

Идентификация продажного красителя, т. е. определение, является ли он каким-либо известным красителем или смесью нескольких красителей, имеет большое значение для потребителей, аналитиков государственных учреждений и контролеров химкалий в таможенных лабораториях. В продажу поступает очень много красителей под еще большим числом названий; поэтому анализ и идентификация красителей чрезвычайно затруднены.<sup>1-6</sup>

Потребители красителей заинтересованы в постоянстве химического состава, так как два разных красителя, дающие одинаковые оттенки при крашении, могут сильно отличаться по прочностям. Однако часто химическую идентичность красителей труднее установить, чем идентичность или аналогию по прочностям и по поведению при крашении.

Для химического анализа красителей прежде всего необходимо знать их строение, и это является одним из многих соображений, по которым исследование химизма продажных красителей имеет огромное научное и практическое значение. Если учесть количество и разнообразие синтетических красителей, то становится ясным, что не может существовать стандартных методов их анализа, особенно же анализа их смесей. Определить принадлежность данного красителя к тому или иному классу химических соединений или красящих веществ сравнительно легко; значительно труднее бесспорно доказать идентичность его красителю известного строения. Так как многие характерные пробы основаны на цветных реакциях, то для успешного проведения анализа красителя очень важно располагать полным комплектом образцов известных красителей для непосредственного сравнения с ними испытуемого образца. Аналитик, работающий в области красителей, должен быть широко и детально знаком с физическими, химическими и колори-

стическими свойствами красителей. Если аналитик хорошо знает особенности крашения и колористики в данной области промышленности, он располагает большими возможностями для определения природы красителя, присутствующего в испытуемом образце текстильного или иного окрашенного материала, что зачастую позволяет применять ускоренные методы анализа.

Методы химического анализа красителей вкратце излагались при систематическом описании красителей в соответствии с их химической классификацией. Эти методы зависят от строения красителей и от наличия определенных активных групп. Например, азокрасители обычно можно определить титрованием треххлористым титаном. Некоторые основные и кислотные красители можно титровать друг другом или растворами, содержащими ионы с противоположным характером, для получения нерастворимых комплексов. Некоторые индигоидные красители определяют методом сульфирования и последующего титрования перманганатом. К кубовым красителям, как к классу, применим лишь один метод, а именно определение содержания кубующейся компоненты восстановлением в щелочной среде и последующим окислением. Методы непосредственного химического анализа часто оказываются неприменимыми к продажным красителям и представляют очень малую ценность. Поэтому широко используются колористические и спектроскопические методы и испытания, основанные на крашении и исследовании колористических свойств красителей. Например, красители неизвестного строения, нерастворимые в воде и в обычных органических растворителях, а также сернистые красители можно испытывать только колористическими методами.

Некоторые продажные красители, например основные красители, компоненты ледяного крашения волокна (в частности, амины) и многие антрахиноновые кислотные и кубовые красители, отличаются высокой степенью чистоты, но в большинстве случаев красители не выпускают на рынок в чистом состоянии. Производители и потребители красителей более заинтересованы в стандартном качестве продуктов, обеспечивающем воспроизводимые результаты при их применении, чем в их химической чистоте. Поэтому продажные красители устанавливаются на тип по оттенкам, концентрации и физическому состоянию так, чтобы красильщики и другие потребители красителей могли получать определенный и постоянный эффект при использовании определенного количества красителя. В продажных красителях содержатся два типа примесей или веществ, не являющихся основным красящим веществом: 1) побочные продукты различных реакций, протекающих в процессе синтеза, и 2) вещества, добавляемые к красителю для установки его на тип, например хлорид и сульфат натрия, декстрины, диспергаторы и т. д. Ко второй группе могут относиться один или несколько других красителей, добавляемых для подцветки, т. е. для придания основному красителю нужного оттенка. Неорганические разбавители, например

<sup>1</sup> Gallup, Joyce, Fierz-David, Yarley, *Allen's Commercial Organic Analysis*, т. VI, 5th ed., London, 1933.

<sup>2</sup> Green, *The Analysis of Dyestuffs*, 3th ed., London, 1920; в 1941 г. переиздано с добавлением „Ключа к торговым маркам“.

<sup>3</sup> Zühlke, *Analyse von Färbungen*, Leipzig, 1937.

<sup>4</sup> Clayton, *Identification of Dyes on Textile Fibres in Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry*, 4th ed., т. 4, London, 1940.

<sup>5</sup> Идентификация красителей у фирмы IG, BIOS 763.

<sup>6</sup> Об очистке и определении красителей в связи с исследованиями основных процессов крашения см. Vickerstaff, *The Physical Chemistry of Dyeing*, London, 1950.



поваренную соль, глауберову соль, соду, понятно, можно отделить от нерастворимых в воде красителей простой обработкой водой. Однако полностью отделить растворимые азокрасители от неорганических солей нелегко. Для этого применяют два способа: 1) осаждение красителя из насыщенного водного раствора уксуснокислым натрием и экстрагирование уксуснокислого натрия кипящим абсолютным спиртом; эти процессы повторяют до получения красителя в аналитически чистом состоянии, и 2) кристаллизацию солей, образованных из красителя и ди-*о*-толилгуанидина, и регенерацию натриевой соли обработкой раствора соли ди-*о*-толилгуанидина в метиловом спирте теоретическим количеством метилата натрия (см. гл. XI). По первому способу часто получают низкие выходы чистых красителей; второй же способ еще недостаточно изучен. Свободные кислоты некоторых кислотных и прямых красителей для хлопка можно осадить из водных растворов соляной или серной кислотой, затем подвергнуть кристаллизации и точно нейтрализовать водным раствором едкого натра. Красители с сульфогруппами в молекуле очень гигроскопичны и их трудно высушить. Поэтому перед проведением элементарного анализа красителей их надо высушивать при 100° (или при более высокой температуре, если краситель при этом не разлагается) в вакуум-сушильном аппарате Абдергальдена над пятиокисью фосфора до полного удаления влаги. Многие основные красители хорошо кристаллизуются, особенно в виде солей с хлористым цинком или других двойных солей. Методы очистки сернистых, кубовых красителей и красителей других классов были описаны в соответствующих главах.

Выделение отдельных красителей из смесей двух или более красителей является значительно более трудной задачей, чем отделение красителя от неорганических или бесцветных органических веществ. Прежде всего надо качественно определить, является ли данный краситель индивидуальным веществом или представляет собой смесь красителей. Сухой порошок красителя сдувают на фильтровальную бумагу, смоченную водой или смешивающимся с водой растворителем, например спиртом или целлозольвом. При испытании красителей для ацетатного шелка применим ацетон. При исследовании сернистых красителей бумагу можно смачивать раствором сернистого натрия. Появление различно окрашенных пятен, которые с помощью цветных реакций могут быть исследованы на индивидуальные красители, указывает на присутствие смеси красителей. Другое испытание состоит в том, что порошок красителя сдувают на поверхность концентрированной серной кислоты, находящейся в фарфоровой чашке. Эта проба основана на способности многих красителей давать характерные окраски в среде серной кислоты. Однако ни одно из этих испытаний не дает удовлетворительных результатов в тех случаях, когда красители были смешаны не в виде сухих порошков, а в виде водных растворов и затем высушены. Для таких красителей лучше пользоваться определением капиллярно-

сти,<sup>7</sup> предложенным Шенбейном в 1862 г. Это испытание дает особенно хорошие результаты, если руководствоваться принципами хроматографического адсорбционного анализа и применять разработанные для него приемы. По старой методике один конец полоски фильтровальной бумаги погружают в разбавленный раствор красителя в воде или в ином растворителе; если входящие в смесь красители достаточно сильно отличаются друг от друга по средству к целлюлозе и по капиллярным свойствам, через несколько минут на фильтровальной бумаге появляются различно окрашенные зоны. Можно также разделить смесь красителей методом фракционного крашения; для этого последовательно через каждые полминуты, в раствор красителя погружают по кусочку ткани размером в один квадратный дюйм. Таким способом с помощью шерсти можно разделить смесь кислотных красителей, растворенных в разбавленной уксусной или муравьиной кислоте. Однако следует помнить, что продажные смеси обычно состоят из красителей, обладающих приблизительно одинаковым средством к волокну. Если красители, входящие в состав смеси, обладают различной растворимостью, то их можно разделить, применяя экстрагирование спиртом, эфиром, хлороформом, амилацетатом и другими органическими растворителями. Из водных растворов красителя можно экстрагировать растворителями, не смешивающимися с водой. Перед экстрагированием кислотные красители следует переводить нейтрализацией в свободные кислоты, а основные красители — в свободные основания. Подкисление и подщелачивание можно проводить ступенчато. Например, при экстрагировании эфиром водного раствора смеси трех основных красителей — Родамина, Фуксина и Сафранина — получается бесцветный раствор основания Родамина в эфире; после прибавления аммиака эфир экстрагирует основание Фуксина; наконец после подщелачивания едким натром эфир извлекает основание Сафранина.<sup>8</sup>

Иногда отдельные красители удается выделить из смеси посредством распределения между несмешивающимися растворителями при противоточном фракционировании.<sup>9</sup> Например, смесь Нафтолового желтого S, Оранжевого I и Индигокармина можно разделить следующим образом. Водный раствор смеси красителей, подкисленный соляной кислотой, пропускают при встряхивании через три воронки, содержащие амиловый спирт. Раствор в амиловом спирте несколько раз промывают разбавленной соляной кислотой. При этом Индигокармин переходит в водную среду; затем раствор красителей в амиловом спирте промывают несколько раз раствором

<sup>7</sup> Goppelsroeder, Capillaranalyse, Basel, 1906, см. также J. Soc. Dyers Colourists 4, 5 (1888). Rheinboldt, Capillar- und Adsorptionanalyse в книге Houben, Die Methoden der organischen Chemie, т. 1, 3 Aufl., Leipzig, 1925

<sup>8</sup> Rota, Chem. Ztg. 22, 437 (1898).

<sup>9</sup> Mathewson, Am. Dyestuff Reprtr. 37, 709 (1948) и более ранние ссылки, приведенные в этой статье.

соли, причем извлекается Оранжевый I. Нафтоловый желтый S определяют по разности. Разделение красителей с помощью несмешивающихся растворителей подробно исследовано для небольшой группы красителей, используемых для подвешивания пищевых продуктов, лекарственных и косметических средств.<sup>10,11</sup> Для разделения красителей на определенные группы можно использовать также их различную растворимость в разных органических растворителях и в воде при определенных значениях pH. Для идентификации отдельных красителей в пределах каждой группы применяют методы, описанные ниже.<sup>9</sup>

Смеси красителей в водном растворе можно разделить методом пенообразования в присутствии желатины при разных значениях pH.<sup>12</sup> Основные и кислотные красители можно разделить с помощью ионнообменных смол.<sup>13</sup>

### ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматография была открыта в 1906 г. польским ботаником Цветтом в процессе выделения зеленого красящего вещества листьев. Несмотря на то, что Цветт отметил возможность широкого применения разработанного им нового метода, прошло двадцать пять лет прежде, чем было признано, что он является действенным и удобным методом разделения смесей на компоненты. Об эффективности метода хроматографии для разделения смесей свидетельствует классический пример из области каротиноидов. В 1922 г. было известно всего 7 каротиноидов, а в настоящее время их выделено более 70.

Подробное рассмотрение теории и практики хроматографии всех трех видов (адсорбционной, ионнообменной и распределительной хроматографии) выходит за пределы настоящей книги; поэтому приходится ограничиться ссылками на многие превосходные книги и обзорные статьи, посвященные этим вопросам.<sup>14-22</sup> Ниже приво-

дится только краткое описание применения хроматографии к исследованию промежуточных продуктов, красителей и составных частей каменноугольной смолы.

Животный уголь и другие адсорбенты давно и широко применяются для очистки растворов многих веществ от загрязнений. Хроматография представляет собой процесс противоточной или дифференциальной адсорбции, аналогичный перегонке с ректификационной колонной, которая позволяет осуществить разделение в тех случаях, когда оно недостижимо прямой перегонкой. Хроматографическое разделение осуществимо при наличии активных групп в молекулах, тогда как фракционная перегонка позволяет разделять молекулы разной величины. Характерная особенность хроматографии, отличающая ее от старых методов разделения с помощью адсорбентов или распределения между разными растворителями, состоит в том, что в этом случае происходит динамическое распределение растворенного вещества между двумя фазами (раствором и твердым адсорбентом или раствором и несмешивающейся с ним жидкостью) при прохождении одной фазы через вторую, неподвижную фазу.

**Адсорбционная хроматография.** Техника адсорбционной хроматографии обычно состоит из трех операций:

1. Раствор исследуемой смеси пропускают через колонку из адсорбента. Обычно применяют активированную окись алюминия, которой заполняют стеклянную трубку подходящего диаметра. Растворители, используемые для хроматографии, должны быть очень тщательно очищены. Наиболее подходящими являются такие неполярные растворители, как углеводороды и некоторые хлорпроизводные углеводородов (например, хлористый метилен, хлороформ, четыреххлористый углерод). Однако в определенных условиях возможно применение самых разнообразных растворителей. Например, птерины были разделены адсорбцией на колонках из окиси алюминия при применении 0,004 н. растворов соляной кислоты в воде или метиловом спирте (Беккер и Шепф, 1936).

2. Хроматограмма подвергается «проявлению» при промывании колонки растворителем; адсорбированные вещества разделяются на зоны, окрашенные в разные цвета. Для разделения составных частей на зоны может оказаться подходящим исходный растворитель. В других случаях смещение зон по колонке облегчается применением более полярного растворителя или прибавлением к исходному растворителю небольшого количества (часто не более 1%) более полярного растворителя (например, спирта). Четкость и скорость разделения зависят от сложных взаимодействий между растворенным веществом и адсорбентом, растворенным веществом и растворителем и между растворителем и адсорбентом. Гессе расположил растворители по убывающей силе адсорбции растворенного вещества в следующий ряд: петролейный эфир, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, бензол, хлористый метилен, хлороформ, эфир,

<sup>10</sup> Woodman, Food Analysis, 4th ed., New York, 1941.

<sup>11</sup> Koch, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 26, 245 (1943).

<sup>12</sup> Aenlle, Anales fis. y quim. Madrid 42, 179 (1946).

<sup>13</sup> Griessbach, Angew. Chem. 52, 215 (1939).

<sup>14</sup> Библиография до 1942 г. см. Zechmeister, Cholnoky, Principles and Practice of Chromatography, 2nd ed., London, 1941; Strain, Chromatographic Adsorption Analysis, New York, 1942.

<sup>15</sup> Tiselius в Advances in Colloid Science, т. I, New York, 1942.

<sup>16</sup> Hesse, Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium, Berlin, 1943.

<sup>17</sup> Zechmeister, Progress in Chromatography 1938—1947, London, 1950.

<sup>18</sup> Cassidy и др., Chromatography, Ann. N. Y. Acad. Sci. 49, 141—326 (1948).

<sup>19</sup> Lederer, Progrès Récents de la Chromatographie, ч. I, Chimie organique et Biologique, Paris, 1949.

<sup>20</sup> Chromatographic Analysis, Discussion of the Faraday Soc. 7, 1—336 (1949).

<sup>21</sup> Strain в книге Frontiers in Colloid Chemistry, New York, 1950; Anal. Chem. 21, 75 (1949); 22, 41 (1950); 23, 25 (1951).

<sup>22</sup> Cassidy, Adsorption and Chromatography in Technique of Organic Chemistry, т. V, New York, 1951.

этилацетат, ацетон, н.-пропиловый спирт, этиловый спирт, метиловый спирт, вода, пиридин.<sup>16</sup>

3. Адсорбированные вещества извлекаются из различных зон одним из следующих двух способов. При промывании колонки подходящим растворителем или рядом растворителей зоны адсорбированного вещества постепенно смещаются вниз и растворенное вещество регенерируется из соответствующего перколята. Спирт и другие растворители, способные к образованию водородных связей, являются хорошими «элюентами». Таким образом получается «жидкая хроматограмма».<sup>14</sup> По другому способу колонку адсорбента извлекают из стеклянной трубки, в которую она была помещена, механически отделяют друг от друга соответствующие зоны с адсорбированными компонентами смеси и по отдельности извлекают эти компоненты из адсорбента с помощью растворителей. Для извлечения 5-оксифлавона из желтой зоны лака, который он образует в колонке из окиси алюминия, был применен кипящий раствор соляной кислоты в ацетоне (Каррер и Шваб, 1941).

**Элюентный анализ, фронтальный анализ и вытеснительное проявление.** Кроме применяющегося обычно элюентного анализа, описанного выше, существует еще два основных метода проявления хроматограмм (хроматографического анализа): фронтальный анализ и вытеснительное проявление. Оба метода были разработаны Тизелиусом (в 1940 и в 1943 гг.). Условия работы с колонкой по этим трем методам совершенно различны.<sup>17</sup> Фронтальный анализ состоит в пропускании раствора через колонку из адсорбента, предварительно промытую чистым растворителем, в определении концентрации выходящего из колонки раствора и установлении зависимости между его концентрацией и объемом. Таким образом, получают характерные кривые с одной «ступенью» для каждого из растворенных веществ. При проявлении методом вытеснения вещества, подлежащие разделению, адсорбируются в верхней части колонки и через колонку пропускают раствор вещества, обладающего большей энергией адсорбции. Это вещество играет роль проявителя, вытесняющего вещества, подлежащие разделению, которые, в свою очередь, вытесняют друг друга. Определяют зависимость между концентрацией вещества в исходящей из колонки жидкости и ее объемом. Измерения высоты и длины каждой ступени кривой дают возможность провести качественный и количественный анализ составных частей смеси при условии, что проявитель количественно вытесняет исследуемую смесь. Методы Тизелиуса, усовершенствованные Клессоном и другими, особенно важны для разделения бесцветных веществ и при применении таких адсорбентов, как уголь. За концентрацией составных частей смеси в жидкости, исходящей из колонки, непрерывно следят по показателям преломления, электропроводности или других физических свойств. Клессон показал, что методом фронтального анализа можно осуществить количественный анализ смеси, состоящей из шести жирных кислот (на-

пример,  $n=C_8, C_9, C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}$ ).<sup>16</sup> Проявление методом вытеснения может быть также применено в ионообменной и распределительной хроматографии (см. ниже).

**Адсорбенты.** Выбор адсорбента до настоящего времени частично производится опытным путем. В то же время накапливается все больше данных о пригодности тех или иных адсорбентов для разделения веществ с определенным химическим строением, приводятся несколько примеров применения специфических адсорбентов. В каждом отдельном случае выбирают такой адсорбент, который обладает наибольшей избирательностью по отношению к отдельным компонентам смеси, подлежащей разделению. Выбор адсорбента частично зависит от характера применяемых растворителей. Для анализа веществ с полярными группами в молекуле могут применяться окись алюминия и окислы других металлов. Для разделения каротиноидов обычно используются окись алюминия, гидрат окиси кальция, углекислый цинк и углекислый кальций, адсорбирующая способность которых уменьшается в приведенной последовательности. Стрейн исследовал последовательность адсорбции некоторых каротиноидов на колонках из сахара, целита и окиси магния. Относительная способность к адсорбции в значительной мере определялась избирательным сродством адсорбентов к характерным группам или частям молекул пигментов. Сахар преимущественно притягивает полярные гидроксильные группы ксантофиллов, а окись магния — ненасыщенные части молекул каротинов и ксантофиллов, а также и гидроксильные группы ксантофиллов.<sup>23</sup> Стрейн применил колонки из окиси магния для исследования ксантофиллов и хлорофиллов и показал, что распределение растворенных веществ в зонах адсорбции зависит от многих условий. Например, пигменты, образующие обычно одну окрашенную зону, могут образовать две зоны, в присутствии некоторых бесцветных примесей. Для разделения карбоновых соединений в виде 2,4-динитрофенилгидразонов был применен порошкообразный сернистый магний.<sup>24</sup> Брокманн показал, что растворимые в воде соли, например сульфаты меди и цинка, могут служить хорошими адсорбентами для хроматографического разделения производных азобензола. Сернистый алюминий можно применять для разделения оксантахинонов, причем очень прочно адсорбированные вещества удается выделить только после растворения адсорбента в воде.<sup>20</sup>

Силикагель, полученный в присутствии метил-, этил-, пропилов- и бутил-оранжевого, оказался в 4—20 раз более активным адсорбентом для соответствующего индивидуального красителя, чем контрольный образец геля; при этом активность адсорбции снижалась по мере увеличения различия в строении молекул красителей.<sup>25</sup> Это

<sup>23</sup> JACS, 70, 588 (1948); Ind. Eng. Chem. 42, 1397 (1950).

<sup>24</sup> Stadtmann, JACS 70, 3583 (1948).

<sup>25</sup> Dickey, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. 35, 227 (1949).

наблюдение может оказаться очень ценным для разделения и очистки водорастворимых красителей.

Преимущество угля состоит в том, что его можно готовить и активировать различными способами. Он является общепринятым обесцвечивающим средством и адсорбентом в процессах регенерации растворителей, а в настоящее время он нашел применение в хроматографии для фронтального анализа и вытеснительного проявления. Он применяется, например, для разделения смеси моно-, ди- и трисахаридов,<sup>26</sup> для разделения аминокислот,<sup>27</sup> для измерения изотерм адсорбции алифатических кислот<sup>28</sup> и для исследования высокомолекулярных соединений.<sup>29</sup>

Учитывая специфичность адсорбирующего действия, Стрейн располагает адсорбенты в следующий ряд по возрастанию их активности: тростниковый сахар, крахмал, инулин, лимоннокислый магний, тальк, углекислый натрий, углекислый калий, углекислый кальций, фосфорнокислый кальций, углекислый магний, окись магния (Мерк), известь (свеже и частично гашеная), активированная кремневая кислота, активированные силикаты магния, активированная окись алюминия, животный или древесный уголь, окись магния (сорт Micron), фуллерова земля.<sup>14</sup> Активность каждого данного адсорбента может быть изменена активацией (например, нагреванием или обработкой растворителем) или дезактивацией (например, промыванием водой или спиртом, к которым адсорбент обладает свойством). После таких обработок адсорбент может быть характеризован по разделению стандартной смеси. Брокманн и Шоддер применяли для измерения адсорбирующей способности активированной окиси алюминия двойные смеси азобензола и его производных (например, *n*-амино-, *n*-окси- и *n*-метоксиазобензола), растворенные в бензоле и петролейном эфире.<sup>14</sup> Можно также использовать тройную смесь азобензола, бензолазо-β-нафтола и *n*-диметиламиноазобензола, растворенную в смеси хлорбензола и петролейного эфира.<sup>30</sup> Мюллер измерил теплоту смачивания окиси алюминия растворителями и использовал эту характеристику для оценки активности адсорбента.<sup>31</sup>

В некоторых случаях в процессе хроматографии на колонке могут происходить обратимые и необратимые химические процессы.<sup>32</sup> Некоторые каротиноиды адсорбируются на кислых глинах из неполярных растворителей с образованием темно-синей зоны (см. цветные реакции с серной кислотой и треххлористой сурьмой) в

верхней части колонки. Однако при промывании спиртом первоначальная окраска восстанавливается и каротиноид выделяется в неизменном виде. Менье и Винэ высказали предположение, что окраска появляется вследствие резонанса полярных структур в результате перехода электронов от молекулы каротиноида к адсорбенту. Триарилметилгалоидные соединения образуют окрашенные комплексы при адсорбции на силикагеле, вероятно вследствие поляризации красителя на полярной поверхности адсорбента; при промывании спиртом выделяются бесцветные или слабоокрашенные неполяризованные производные трифенилметана (Вейтц и Шмидт, 1939). Примерами необратимых изменений могут служить превращение витамина А в ангидривитамин А, перегруппировка системы двойных связей в витамине D<sub>2</sub>, потеря биологической активности витамином K<sub>1</sub> при адсорбции на окиси алюминия или окиси магния (но не на сахаре), а также каталитическое окисление витамина С на животном угле.<sup>14, 17</sup> При пропускании ацетона через колонку из окиси алюминия образуются заметные количества диацетонного спирта (Гессе, 1938).<sup>14</sup> При хроматографировании раствора антрацена в петролейном эфире на колонке из окиси алюминия, проявлении петролейным эфиром и экспозиции хроматограммы на свету из колонки выделяется диантрацен. При адсорбции нафтацена на окиси алюминия из бензольного раствора и проявлении тем же растворителем адсорбент становится желтым, а часть его, обращенная к прямому дневному свету, становится оранжевой вследствие образования хинона.<sup>33</sup> Продукты присоединения тринитробензола к некоторым ароматическим углеводородам, терпенам и стероидам, а также соответствующие пикраты расщепляются при прохождении через колонку из окиси алюминия. При этом пикриновая кислота или тринитробензол остаются адсорбированными, а углеводороды переходят в перколят, выходящий из колонки (Кондо, 1937).<sup>14</sup> Цехмейстер описал ряд предосторожностей, необходимых при хроматографировании лабильных соединений.<sup>18</sup>

**Проявление бесцветных веществ.** Для наблюдения за разделением бесцветных веществ существуют различные приемы. Один из них состоит в предварительном превращении бесцветных веществ в окрашенные производные. Стрейн применил динитрофенилгидразоны для работы с карбонильными соединениями. Примеры образования азокрасителей будут приведены ниже. Зоны расположения кислот фиксируются посредством предварительной обработки адсорбента индикатором. По «способу обработки кисточкой» Цехмейстера колонку адсорбента извлекают из стеклянной трубки и кисточкой из верблюжьего волоса, смоченной подходящим реактивом, проводят вдоль боковой поверхности колонки так, чтобы получилась тонкая окрашенная полоска. Две формы стильбена, 4,4'-диметил- или 4,4'-диметоксистерильбен, разделяются на окиси алюминия, причем

<sup>33</sup> Levy, Campbell, JCS 1445 (1939).

<sup>26</sup> Whistler, Durso, JACS 72, 677 (1950).

<sup>27</sup> Tiselius, Hagdahl, Acta Chem. Scand. 4, 394 (1950).

<sup>28</sup> Nestler, Cassidy, JACS 72, 680 (1950); Hagdahl, Holman, JACS 72, 701 (1950); J. Biol. Chem. 182, 421 (1950).

<sup>29</sup> Claesson, см. ссылку <sup>20</sup>.

<sup>30</sup> Cropper, J. Soc. Dyers Colourists 61, 162 (1945).

<sup>31</sup> Helv. Chim. Acta 26, 1945 (1943); 27, 404 (1944); см. также Trueblood, Malmberg, Anal. Chem. 21, 1055 (1949); LeRosen и сопр., ibid. 22, 811 (1950).

<sup>32</sup> Обзор см. Meunier, Vinet, Chromatographie et mésométrie; Adsorption et résonance, Paris, 1947.

транс-форма адсорбируется над *цис*-формой и между ними образуется широкая промежуточная зона. Положение зон фиксируется проведением полосы 1%-ным раствором перманганата вдоль колонки.<sup>17</sup> Для фиксации зон адсорбции протеинов, разделяющихся на фильтровальной бумаге или на колонке из целлюлозы, их окрашивают кислотными красителями, не окрашивающими целлюлозу.<sup>34</sup> Для выявления зон разделения на фильтровальной бумаге используются различные виды цветных реакций. По аналогии с фотографическим проявлением, под «проявлением» хроматограммы бесцветных веществ часто понимают не разделение зон, а получение видимых изображений. Применение ультрафиолетовых лучей позволяет использовать для идентификации зон флуоресценцию определенных веществ или их способность гасить флуоресценцию. Нафталин, антрацен и полициклические углеводороды более сложного строения (например, перилен, 1,2-бензпирен), а также карбазол, акридин и другие гетероциклические соединения, содержащиеся в каменноугольной смоле, были выделены в более чистом состоянии из образцов этих веществ, приготовленных и очищенных обычными методами выделения и кристаллизации. Были изучены хроматограммы этих веществ в ультрафиолетовом свете, причем удалось фиксировать соответствующие характерные зоны по различиям окрасок флуоресценции (Винтерштейн).<sup>35</sup> Цехмейстер приводит длинный список полициклических углеводородов, очищенных посредством хроматографии на окиси алюминия.<sup>17</sup> Для наблюдения за гашением флуоресценции можно пользоваться флуоресцирующим сульфидом цинка. Спирты ( $C_1—C_6$ ) были разделены в гексановом растворе на силикагеле, предварительно обработанном Родамином 6G, в виде их эфиров с 3,5-динитробензойной кислотой, причем для проявления применялась смесь гексана и эфира, а для элюирования — эфир.<sup>36</sup> Бесцветные нефлуоресцирующие соединения могут быть превращены в флуоресцирующие производные; например, жирные кислоты превращают в *p*-фенилфенацильные эфиры.<sup>37</sup> Для определения положения зон в колонках и на фильтровальной бумаге было использовано также

явление радиоактивности. В тех случаях, когда все перечисленные методы фиксации положения зон непригодны или неудобны, колонку полностью промывают растворителем. Промывной раствор собирают по фракциям (применяя в случае необходимости прибор для автоматического разделения и собирания отдельных фракций), каждую фракцию анализируют, определяя характерные физические свойства, например величину рН,<sup>14</sup> показатели преломления или электропроводность.<sup>15</sup> Можно также использовать химические методы анализа (например, титрование методом нейтрализации), антибактериальные пробы и методы физиологического анализа.

**Химическое строение и хроматографические свойства.** Вещества, различающиеся по природе, числу и расположению полярных групп в молекуле, в которую входят двойные связи и ароматические циклические системы, обычно легко разделяются простым методом адсорбционной хроматографии.<sup>38</sup> Удаётся разделить и *цис-транс*-изомеры. Молекулы, отличающиеся только величиной неполярных групп (например, гомологи жирных кислот), с трудом поддаются разделению. Применение асимметрических адсорбентов позволяет хроматографически разделять рацематы.

Взаимосвязь между химическим строением и хроматографическими свойствами можно установить только для молекул одного и того же или аналогичного типов и в конкретных условиях данного хроматографического процесса. Изменения последовательности адсорбции составных частей смеси наблюдаются как при смене адсорбента, так и при смене проявляющего растворителя. Так, меняя растворители, Стрейн осуществил четыре (из шести возможных) варианта последовательного разделения некоторых тройных смесей.<sup>39</sup> Ле Розен нашёл, что если в качестве проявителя применять бензол, то в колонках из окиси алюминия и углекислого кальция криптоксантин располагается выше ликопина, а на колонке из гидрата окиси кальция эти вещества располагаются в обратном порядке.<sup>40</sup> Шредер наблюдал изменение последовательности адсорбции

<sup>34</sup> Jones, Michael, Nature 165, 685 (1950). Некоторые новые проявляющие реактивы предложены Ле Розеном и сотрудниками (Le Rose n и сопр., Anal. Chem. 22, 809, 1950). При работе по методу «поверхностной хроматографии», для снятия микрохроматограммы можно использовать порошкообразный адсорбент, жестко фиксированный на предметном стеклышке микроскопа с помощью подходящего связующего вещества; в качестве цветных реактивов для проявленных хроматограмм катионов, полученных методом поверхностной хроматографии, применялись протравные красители: Meinhard, Hall, Anal. Chem. 21, 185 (1949); 22, 344 (1950).

<sup>35</sup> Winterstein и сопр., Ber. 68, 1079 (1935) и более ранние статьи; см. также Altman, Biochem. Z. 291, 421 (1937). Фарман разделил и идентифицировал углеводороды, содержащиеся в первичной смоле, методом хроматографии на колонке из окиси кремния, нагреваемой паром; Nature 165, 404 (1950).

<sup>36</sup> Sease, JACS 69, 2242 (1947); White, Druden, Anal. Chem. 20, 853 (1948).

<sup>37</sup> Kirchner и сопр., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 18, 31 (1946).

<sup>38</sup> По данным Синомия влияние функциональных групп на способность к адсорбции снижается в следующем порядке: COOH или OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, H; J. Chem. Soc. Japan 61, 1221 (1940).

<sup>39</sup> Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 18, 605 (1946).

<sup>40</sup> Le Rose n, JACS 64, 1905 (1942) и сл. Ле Розену (Le Rose n и сопр., Anal. Chem. 23, 730, 732 (1951)) недавно удалось вывести математическую зависимость между взаимодействием в хроматографической системе и движением зоны адсорбции. Механизм адсорбции можно рассматривать как взаимодействие между донорными и акцепторными группами и процесс, приводящий к образованию водородных связей. Воковые цепи атомов углерода уменьшают адсорбцию. Донорная активность связана со свойствами атомов O и N, а способность к образованию водородных связей со свойствами групп OH и NH. Растворители играют роль конкурирующих агентов с различными, но определенными характеристиками, а активность адсорбентов в каждом данном случае определяется опытным путем. Скорости движения хроматографических зон, вычисленные на основании перечисленных характеристик, хорошо согласуются с экспериментальными данными.



N-этил-N,N'-дифенилмочевины и 4-нитро-N-этиланилина при незначительном изменении состава проявителя (2 или 5% этилацетата в петролейном эфире).<sup>18</sup> Ле Розен определяет величину адсорбционного сродства  $R$ , как скорость движения зоны адсорбции (мм/мин), деленную на скорость потока проявляющего растворителя.<sup>40</sup> Величина  $R$  соответствует величине  $R_F$ , определяемой в методе распределительной хроматографии (см. ниже). Величины  $R$  используются для стандартизации адсорбентов и для определения эффективности проявителей. При одном и том же адсорбенте и растворителе величины  $R$  количественно характеризуют величину адсорбционного сродства ряда веществ и могут быть сопоставлены с их химическим составом и строением.

Взаимосвязь между строением и адсорбционной способностью подробно исследована для группы каротиноидов (Винтерштейн и Штейн; Кун; Каррер; Цехмейстер). Двойные связи, этерифицированные гидроксильные группы, карбонильные и гидроксильные группы располагаются в приведенный ряд по усилению адсорбции. Сила адсорбции растет с увеличением числа каждой из этих групп. Сопряженные двойные связи вызывают более сильную адсорбцию, чем разобщенные двойные связи. Карбонильная группа, сопряженная с двойной связью, вызывает более сильную адсорбцию, чем каждая из этих групп в отдельности.

Винтерштейн изучал зависимость между способностью ароматических углеводородов к адсорбции и их строением. Сила адсорбции растет с увеличением числа бензольных циклов, если не проявляется влияние каких-нибудь дополнительных факторов. Молекулы с линейной структурой адсорбируются сильнее молекул с ангулярными или конденсированными циклическими системами. Антрацен адсорбируется сильнее, чем фенантрен. Хризен (4 цикла и 9 двойных связей в молекуле) адсорбируется значительно сильнее, чем пирен (4 цикла и 8 двойных связей). Нафтацен (4 цикла) адсорбируется сильнее, чем хризен (4 цикла), 1,2-бензпирен (5 циклов) и 1,2,6,7-дибензантрацен. Большая поляризуемость способствует увеличению силы адсорбции, а так как при этом возрастает и поглощение света, то более глубоко окрашенные углеводороды обычно располагаются в верхних зонах колонок Цветта. 1,2,6,7-Дибензантрацен (оранжево-желтый) адсорбируется слабее, чем нафтацен (оранжевый), но сильнее, чем 1,2,5,6-дибензантрацен (бесцветный). Перилен (оранжево-желтый) адсорбируется сильнее, чем 1,2-бензпирен (бледно-желтый). В то время, когда были высказаны гипотезы о связи канцерогенных свойств углеводородов с их строением, спектрами поглощения и химической активности, не было сделано никаких попыток установить зависимость между этими свойствами и способностью к адсорбции, например на адсорбентах для протеинов.

Многократной хроматографической обработкой антрацена фирмы Кальбаум на колонке из окиси алюминия с применением керосина

в качестве растворителя и смеси керосина и метилового спирта в качестве элюента Винтерштейн показал, что этот препарат содержит не менее 0,05% карбазола, а также нафтацен и антрахинон. Очищенный антрацен обладает интенсивной синей флуоресценцией, гаснущей при прибавлении 1/3000000 части нафтацена. Было доказано, что продажный хризен содержит 1,2-бензокарбазол и нафтацен, а «чистый пирен» содержит бразан (2,3,5,6-дibenзокумарон), нафтацен и 2,3,6,7-дibenзофенантрен. Винтерштейн и Феттер выделили 2,5 г канцерогенного углеводорода, 1,2-бензпирена; из 3,5 г фракции каменноугольной смолы, кипящей выше 450°.<sup>41</sup>

Виланд и Пробст (1937) установили, что смесь флуорена и 9-метилфлуорена образует изоморфные кристаллы, которые кажутся совершенно однородными. Температура плавления их дибромпроизводного постоянна. Тот факт, что это вещество представляет собой смесь двух веществ, был доказан только с помощью хроматографии на окиси алюминия, так как флуорен адсорбируется сильнее, чем его гомолог. Многократное хроматографическое разделение позволило получить чистый флуорен, очень слабо флуоресцирующий в ультрафиолетовом свете.

Хроматографический метод пригоден для контроля качества промежуточных продуктов для красителей, для приготовления промежуточных продуктов для специальных целей в чистом состоянии и для качественного и количественного отделения примесей от таких промежуточных продуктов для красителей, как амины, нафтолсульфокислоты и аминафтаолсульфокислоты.

Три нитроанилина были разделены методом адсорбции на колонке из извести, причем наиболее сильно адсорбировался *para*-изомер, а наиболее слабо *ortho*-изомер (Каррер, Нильсон, 1934).<sup>42</sup> Нитрофенолы также адсорбируются, причем сила адсорбции убывает в ряду *para-meta*- и *ortho*-изомер, а адсорбционная способность оказывается пропорциональной дипольным моментам.<sup>43</sup> 3-Нитро-о-4-ксиленол адсорбируется кремневой кислотой сильнее, чем 5-нитроизомер.<sup>44</sup> Адсорбция ряда нитросоединений на колонке из силикагеля, смешанного с целитом 535, была изучена Шредером и Овенстоном<sup>45</sup> в связи с анализом взрывчатых веществ. В этом случае окись алюминия не пригодна. Шредер обнаружил, что смена проявителя при адсорбции на кремневой кислоте очень часто приводит к изменению последовательности адсорбции. Некоторые вещества обладают нежелательной способностью к «двоению зон», т. е. к образованию двух зон при элюировании и повторном

<sup>41</sup> Хроматография на окиси алюминия в среде петролейного эфира показала, что продажный 1,2-бензпирен загрязнен 1', 2', 3', 4', -тетрагидро-1,2-бензпиреном; Cook, Schoental, Nature 167, 725 (1951).

<sup>42</sup> См. также Trueblood, Malmberg, JACS 72, 4112 (1950).

<sup>43</sup> Arnold, JACS 61, 1611 (1939).

<sup>44</sup> Holfer и сотр., JACS 72, 2036 (1950).

<sup>45</sup> J. Soc. Chem. Ind. 68, 54 (1949).

хроматографировании каждой из двух зон смесей, разделенной при первичном хроматографировании. На основании опытов со смесями бензола с лигроином и эфира с лигроином в качестве проявителей Шредер пришел к следующим общим заключениям о влиянии количества и положения заместителей на адсорбционное сродство дифениламина и его производных. Дифениламин адсорбируется очень слабо, 2-нитродифениламин немного сильнее, а 4-нитродифениламин значительно сильнее. Малое адсорбционное сродство 2-нитропроизводного вероятно объясняется образованием дополнительной связи между нитрогруппой в положении 2 и иминогруппой. Это влияние сказывается настолько сильно, что 2,2',4'-тринитро- и 2,2',4,4'-тетранитропроизводные адсорбируются слабее, чем 4,4'-динитродифениламин.<sup>46</sup> Нитрозогруппа в одних случаях увеличивает, а в других случаях уменьшает адсорбционное сродство, как это следует из приведенного ниже ряда веществ, расположенных в порядке возрастания адсорбционной способности: дифениламин, N-нитрозодинифениламин, N-нитрозо-4-нитродифениламин, 4-нитродифениламин. Овенстон применял для проявления смеси петролейного эфира с 1—35% ацетона и нашел, что при хроматографическом разделении перечисленные ниже вещества располагаются в следующий ряд по возрастающей адсорбционной способности: 1-нитронафталин; 2,4,6-тринитроксолол; 1-хлор-2,4-динитробензол; 2,4-динитротолуол; 1,3-динитробензол, 2,4,6-тринитротолуол; 2,4,6-тринитрофенетол; 1,3,5-тринитробензол; 2,4,6-тринитроанизол; 2,4-динитроанизол; 2,4,6-тринитрофенилэтилнитрамин; 2,4,6-тринитрофенилметилнитрамин (тетрил); 1,3,8-тринитронафталин; 2,4,6-тринитро-M-крезол; 2,4,6-тринитрофенол; 2,4,6,2',4',6'-гексанитродифениламин; 2,4-динитрофенол; 2,4-динитрорезорцин; 2,4,6-тринитрорезорцин. Как и следовало ожидать, с увеличением числа нитро- и оксигрупп адсорбционная способность возрастает, а под влиянием алкоксильных групп она уменьшается. Алкильные группы, связанные с ядром, понижают адсорбционное сродство.

Бензидин адсорбируется на окиси алюминия сильнее, чем  $\alpha$ -нафтиламин.<sup>47</sup> Это, вероятно, объясняется конфигурацией молекул и наличием добавочной аминогруппы в молекуле бензидина.  $\beta$ -Нафтол адсорбируется сильнее, чем  $\alpha$ -нафтол, а 2-нафтол-4-сульфокислота сильнее, чем 1-нафтол-4-сульфокислота (кислота Невилля-Винтера),<sup>47</sup> вследствие большей склонности  $\beta$ -оксигруппы к образованию водородной связи с адсорбентом.

В результате исследования хроматографического разделения ряда оксиантрахинонов на силикагеле Гойер нашел, что производ-

ные антрахинона, содержащие в молекуле оксигруппы в  $\alpha$ -положениях, легче проходят через колонку вследствие образования дополнительной связи с СО-группами. Положение гидроксильных групп оказывает большее влияние, чем их число. Это подтверждается тем фактом, что 2-оксиантрахинон адсорбируется и остается на колонке, тогда как 1,4,5,8-тетраоксиантрахинон проходит через нее.<sup>48</sup>

При пропускании раствора смеси 1- и 2-аминоантрахинонов в смеси толуола и пиридина через колонку из специально приготовленной окиси алюминия и проявлении смесью тех же растворителей 1-изомер количественно вымывается из колонки, а 2-изомер задерживается в ней. В верхней части колонки образуются фиолетовые зоны, вероятно вследствие наличия 1,2- и 1,4-диаминоантрахинонов в техническом 1-аминоантрахиноне.<sup>30</sup> Стюарт изучил связь между строением простых производных антрахинона и их хроматографическими свойствами.<sup>20</sup> На том основании, что изменение активности адсорбента при прибавлении воды изменяет порядок смещения зон адсорбции, заместители у монозамещенных были расположены в следующий ряд по увеличению адсорбции; галоид, ариламиногруппа, алкиламиногруппа, аминогруппа, ациламиногруппа, оксигруппа в боковой цепи, оксигруппа, связанная с ядром. Обычно адсорбция усиливается с увеличением числа замещающих групп, а адсорбция из водных растворов уменьшается с увеличением числа сульфогрупп. Для монозамещенных не было обнаружено никакой систематической зависимости между адсорбцией и наличием заместителей в положениях 1 или 2. Из результатов, приведенных ниже, будет ясно, что последовательность разделения ациламиноантрахинонов зависит от положения заместителя и от присутствия или отсутствия N-алкильной группы.<sup>49</sup>

При хроматографировании ряда аминоантрахинонов на окиси алюминия и применении бензола в качестве растворителя и проявителя эти вещества располагаются в следующий ряд по нарастанию силы адсорбции: антрахинон, N-метил-1-аминоантрахинон, 1-бензоиламиноантрахинон, 1-аминоантрахинон, 1,5-диаминоантрахинон, 1,8-диаминоантрахинон, N-метил-1-бензоиламиноантрахинон, 2-бензоиламиноантрахинон, 2-аминоантрахинон, 1,4-диаминоантрахинон, 1,4,5-триаминоантрахинон, 1,2-диаминоантрахинон, 1,4,5,8-тетрааминоантрахинон, 2,6-диаминоантрахинон.<sup>49</sup> Эти аминоантрахиноны можно использовать для стандартизации окиси алюминия, так как они имеются в продаже, легко очищаются кристаллизацией и хроматографическим методом и их смеси разделяются на ярко окрашенные зоны. Как и следовало ожидать, с увеличением числа аминогрупп адсорбционная способность  $\alpha$ -аминоантрахинонов усиливается, соответственно углубляется и окраска. Аналогично закономерности, установленной Гойером для оксиантрахинонов, большое

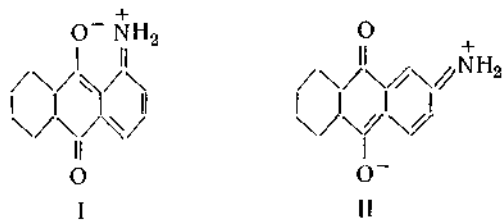
<sup>46</sup> Влияние внутримолекулярных водородных связей и водородных связей между адсорбированным веществом и адсорбентом (кремневая кислота) на адсорбционное сродство производных дифениламина и N-этиланилина было изучено Шредером; JACS 73, 1122 (1951).

<sup>47</sup> Ruggli, Jensen, Helv. Chim. Acta 18, 624 (1935); 19, 64 (1936); Ruggli, Stäuble, Helv. Chim. Acta 23, 689 (1940); см. также Ruiz, Ind. parfum. 1, 187 (1946).

<sup>48</sup> Kolloid-Z, 116, 121 (1950).

<sup>49</sup> Rao, Shah, Venkataraman, Proc. Indian. Acad. Sci. 34A, 355 (1951).

значение имеет положение аминогрупп, но различие между аминогруппами и гидроксильными группами заключается в том, что при наличии более двух аминогрупп их положение перестает играть решающую роль. Известно, что протондонорные свойства у аминогруппы выражены слабее, чем у гидроксильной группы, и инфракрасные спектры показывают, что в оксиантрахинонах образуется прочная водородная связь между группами OH и CO, а в аминантрахинонах между группами NH<sub>2</sub> и CO такой связи не образуется, хотя и не исключается возможность появления слабой водородной связи.<sup>50</sup> Вероятно дополнительная связь, образующаяся между группой CO и аминогруппой в α-положении, достаточно сильна для того, чтобы обеспечить относительно большую способность β-аминогруппы к образованию водородной связи с окисью алюминия, в результате чего β-аминантрахинон отличается относительно большей адсорбционной силой. В то же время дополнительная связь α-аминогруппы с группой CO настолько слаба, что у 1,4-диаминантрахинона (и в еще большей степени у 1,4,5-триамино- и 1,4,5,8-тетрааминантрахинонов) способность аминогруппы к образованию водородных связей с окисью алюминия достаточно велика для того, чтобы сообщить им большую силу адсорбции, чем у 2-аминантрахинона, но все же недостаточную для того, чтобы соперничать с силой адсорбции 2,6-диаминантрахинона. Большая сила адсорбции 1,8-диаминантрахинона в сравнении с 1,5-изомером объясняется независимым друг от друга образованием дополнительных связей между обеими аминогруппами и группами CO у последнего вещества. Относительную способность к адсорбции I- и 2-аминантрахинонов можно также объяснить резонансным взаимодействием между NH<sub>2</sub>-группами и одной из групп CO. В резонансных структурах I и II α-аминосоединение имеет значительно меньший дипольный момент, чем β-аминосоединение, что обуславливает соответственно меньшую силу адсорбции.



N-Бензоилирование ослабляет адсорбцию как 1-, так и 2-аминантрахинонов, но это вызывается разными причинами. У α-аминантрахинона N-ацилирование увеличивает прочность дополнительной связи NH-группы с группой CO в положении 9. У β-аминантрахинона N-ацилирование уменьшает резонансное взаимодействие между

группой CO в положении 10 и группой NH. Более сильную адсорбцию 1,4-диаминантрахинона в сравнении с 1,8-изомером и β-аминантрахиноном можно объяснить двояко. Под влиянием поляризации (см. формулу I) усиливается протондонорный характер группы NH<sub>2</sub> в положении 4. Симметричное расположение полярных центров в молекуле 1,4-диаминантрахинона вероятно также способствует адсорбции.

Значительным достижением хроматографического метода явилось отделение *цис*-азобензолов от обычных *транс*-соединений.<sup>51</sup> При применении колонки из окиси алюминия и бензола в качестве растворителя и проявителя, *цис*-азобензол остается на колонке, а *транс*-изомер проходит через нее. При хромофотографировании смеси стабильной формы и двух нестабильных форм 4-бензолазоазобензола наиболее сильно адсорбируется *цис-транс*-форма, *цис-цис*-форма отделяется и образует промежуточную зону, а *транс-транс*-форма адсорбируется слабее всех.<sup>51</sup>

2,2'-Бисметилмеркаптоазобензол и соответствующее азоксисоединение были разделены хроматографически на окиси алюминия из бензольных растворов; азоксисоединение адсорбируется сильнее.<sup>52</sup>

Анилы, приготовленные из нитротолуолов и *n*-нитрозодиметиланилина, были разделены на окиси алюминия. При хромофотографировании бензольного раствора продукта конденсации 4-метил-3-нитроазобензола с *n*-нитрозодиметиланилином на окиси алюминия не вошедшее в реакцию азосоединение проходит через колонку. При промывании ацетоном основных зон — оранжево-коричневой и фиолетово-коричневой — из колонки вымываются *n*-диметиламиноанилид 3-нитроазобензол-4-карбоновой кислоты и *n*-диметиламиноанил 4-альдегидо-3-нитроазобензола.<sup>53</sup>

**Хроматография красителей.** В настоящее время достоинства хроматографического метода хорошо известны. Этот метод представляет ценность для проверки чистоты вещества; он позволяет разделить сложные смеси веществ, мало отличающихся друг от друга по химическому строению; не требует большой затраты времени; аппаратура его проста и легко доступна; применим к микроколичествам для выделения, идентификации и количественных определений компонентов смеси и к большим количествам для препаративных целей; может быть использован для выделения очень малых количеств растворенных веществ из очень больших объемов растворителей. Процессы образования и движения зон при хроматографической адсорбции подверглись теоретической и математической обработке. Если применять в качестве адсорбентов целлюлозу и протеины с волокнистой структурой, то хроматография красителей

<sup>51</sup> Cook, JCS 876 (1938); Zechmeister, Freuden, Fischer-Jorgensen, Naturwissenschaften 26, 495 (1938).

<sup>52</sup> Simons, Rainer, JCS 421 (1944).

<sup>53</sup> Chardonnens, Heinrich, Helv. Chim. Acta 22, 1471 (1939); 23, 1399 (1940).

<sup>50</sup> Flett, JCS 1444 (1948).



может помочь познанию явлений сродства красителей к волокнам. Ознакомление с масштабом хроматографических исследований в области синтетических красителей показывает, что в этой области проведено поразительно мало работ. Работу со многими красителями сильно затрудняет очень ограниченный выбор растворителей. По растворимости красители можно разделить на два класса: водорастворимые красители и красители нерастворимые в воде. Водорастворимые красители (например, очень многочисленные азокрасители) обычно нерастворимы в органических растворителях. Нерастворимые в воде красители (например, сернистые и кубовые антрахиноновые красители) обычно не растворяются или очень мало растворяются на холоду в растворителях, пригодных для хроматографии.

Особенно ценным методом определения чистоты красителя является проверка его хроматографической однородности. Загрязненность ряда красителей, применяющихся в медицине (Пеллидол, Риванол, Трипафлавин), была доказана образованием нескольких полос при адсорбции их на колонке из окиси алюминия (Франк, 1937 г.). Руггли и Иенсен<sup>47</sup> нашли, что после нескольких перекристаллизаций продажного Конго красного из водного спирта его можно превратить в хроматографически однородный препарат. По данным Галлера, при хроматографировании Конго красного на осажденном углекислом кальции он делится на две фракции — интенсивно синюю, адсорбирующуюся на колонке, и проходящую через колонку в виде красного раствора. Такое разделение объясняется различной степенью дисперсности частиц красителя.<sup>14</sup> Продажный Бензоазурин G (дианизидин  $\rightleftharpoons$  2 молекулы кислоты Невилля-Винтера) образует темно-синюю полосу в верхней части колонки и широкую светло-голубую зону; эти фракции окрашивают хлопчатобумажное волокно в такой же оттенок, как продажный краситель. Через колонку проходит серовато-синий фильтрат, окрашивающий хлопок в фиолетовый цвет, более прочный к утюжке, чем продажный краситель. Под конец через колонку проходит красный фильтрат. Переход сине-фиолетового цвета в красный было приписано процессу полимеризации. Такое же изменение окраски происходит при утюжке окрашенной ткани, нагревании раствора красителя или прибавлении спирта к раствору. Продажные трисазо- и тетраакисазокрасители дают сложные хроматограммы, показывающие, насколько трудно получить индивидуальные красители при трех- или четырехкратном сочетании диазосоединений.<sup>47</sup> Применение окиси алюминия Брокманна и кларита (род отбеливающей земли) в качестве адсорбентов и бензола в качестве растворителя и проявителя позволило выделить и идентифицировать красители, содержащиеся в маслах и жирах, например Желтый Марциуса, Судан III, Алый R, Жировой пунцовый (Талер, 1937).

Руггли и Иенсен<sup>47</sup> разделили смеси азокрасителей, кислотных и основных красителей и обнаружили интересные зависимости ме-

жду строением красителей и их адсорбционной способностью. Оказалось, что при промывании окиси алюминия очень разбавленным раствором извести активность этого адсорбента повышается. Углекислый кальций также может быть использован в качестве адсорбента. Растворителем и проявителем обычно служила вода. Для разделения зон и элюирования использовалась кипящая вода. Была установлена зависимость адсорбционной способности красителя от числа азогрупп в его молекуле. Поэтому хорошее разделение смеси достигалось в тех случаях, когда в состав смеси входили красители с разным числом азогрупп в молекуле. Исследование смеси трисазокрасителя Диаминового зеленого, дисазокрасителя Конго красного и моноазокрасителя Диамино-роза FFB показало, что адсорбция происходит в указанной последовательности. Аналогичные наблюдения были проведены над рядом красителей, приготовленных последовательным диазотированием и сочетанием нескольких молекул J-кислоты. Дисазокрасители, полученные сочетанием тетразотированного бензидина с двумя молекулами одной и той же аминафтаолсульфокислоты, располагаются по адсорбционной способности в следующий ряд: 2,8,6-триаминафтаолсульфокислота (γ-кислота); 2,5,7-триаминафтаолсульфокислота (J-кислота); 6,2,4-триаминафтаолсульфокислота; 1,8,4-триаминафтаолсульфокислота (S-кислота) и 1,5,7-триаминафтаолсульфокислота (M-кислота). Следовательно, производные β-нафтиламина адсорбируются сильнее, чем производные α-нафтиламина. Это утверждение во всяком случае справедливо для исследованных сульфокислот и для применявшихся в данном исследовании адсорбента и растворителя. o-Оксиазокрасители адсорбируются сильнее, чем n-изомеры, в то время как натриевые соли 1-арилазо-2-нафтола и соответствующих 2-арилазо-1-нафтолсульфокислот обладают примерно одинаковой адсорбционной способностью. Исследования o-окси- и n-оксиазосоединений, не содержащих сульфогрупп в молекуле, с применением в качестве растворителей хинолина или бензола, показали, что гидроксильные группы оказали обратное влияние, т. е. n-соединения адсорбировались сильнее, чем o-изомеры. Влияние, оказываемое гидроксильной группой, не связанной дополнительной связью с азогруппой, на адсорбцию на окиси алюминия, подтверждается также наблюдениями над свойствами красителей из резорцина.<sup>54</sup> При хроматографировании раствора смеси 4-бензолазорезорцина и 2,4- или 4,6-бисбензолазорезорцина в бензоле или хлороформе на окиси алюминия моноазосоединение адсорбируется сильнее и образует верхнюю зону, в полную противоположность поведению моноазосоединения (Диаминового розового) и дисазосоединения (Конго красного), упомянутых выше. 4,6-Бисбензолазорезорцин адсорбируется сильнее, чем 2,4-изомер,

<sup>54</sup> Gore, Panse, Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci., 29A, 289 (1949); см. также Bhate, Panse, Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci. 32A, 360 (1950); Gore, Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci. 34A, 368 (1951),

что свидетельствует о большей прочности дополнительной связи между обеими гидроксильными и азогруппами в последнем соединении. Структура с двумя двойными связями в каждом из двух циклов, образованных дополнительными валентностями, может быть принята только для 2,4-бисбензолазорезорцина. Это согласуется с наблюдением Бекера и сотрудников, что циклы, возникшие вследствие внутримолекулярного комплексобразования в молекуле 2,4-диацетилрезорцина, прочнее, чем у 4,5-изомера.<sup>55</sup> 4-Бензоазорезорцин адсорбируется из хлороформного раствора сильнее, чем 2-бензолазорезорцин. Очень слабая адсорбция последнего объясняется образованием дополнительных связей между обеими гидроксильными группами и азогруппой. Смесь 4,6-бисбензолазорезорцина, 2-бензолазорезорцина и 2,4-бисбензолазорезорцина, растворенная в хлороформе, разделяется в соответствии с адсорбционной способностью, понижающейся в приведенной выше последовательности.

При сочетании  $\alpha$ -нафталина с солями диазония образуется около 7% 2-азосоединения и около 93% 4-азосоединения. Их можно разделить хроматографически на окиси алюминия, причем пара-соединение адсорбируется сильнее.<sup>56</sup>

Руггли и Йенсен нашли, что очень близкие по строению моноазокрасители, Эрика В и Эрика G — продукты сочетания одного и того же диазосоединения (из дегидротри-*m*-4-ксилидина) с  $\epsilon$ -кислотой и соответственно с G-кислотой, разделить невозможно. В то же время два других родственных дисазокрасителя — Прямой небесно-голубой (дианизидин  $\rightleftharpoons$  2 моля H-кислоты) и Прямой синий 2B (бензидин  $\rightleftharpoons$  2 моля H-кислоты) легко разделяются. Возможность их разделения вероятно объясняется влиянием двух метоксильных групп. Прочный черный В для сукна (1-нафтиламино-5-сульфо кислота  $\rightarrow$  1-нафтиламин  $\rightarrow$  фенил-пери-кислота) и Прочный синий R для сукна (анилин  $\rightarrow$  кислота Клеве  $\rightarrow$  фенил-пери-кислота) адсорбируются с одинаковой силой. В отличие от хлопка, окись алюминия одинаково адсорбирует как субстантивные красители типа Конго Красного, так и аналогичные несубстантивные красители из *m*-замещенных бензидина.<sup>47</sup>

Комбинируя электрофорез с хроматографической адсорбцией, можно иногда добиться лучших результатов, чем с помощью одной хроматографической адсорбции, и смеси красителей (например, Метилового оранжевого, Метилового красного и Индигокармина) были разделены после адсорбции на колонках Цветта наложением электрического потенциала. Этот метод дал хорошие результаты при изучении таутомеризации индикаторов.<sup>57</sup>

<sup>55</sup> JCS 1689 (1934).

<sup>56</sup> Turner, JCS 2282 (1949).

<sup>57</sup> Strain, JACS 61, 1292 (1939). Гансон и Гоуд (Hanson, Gould, Anal. Chem., 23, 670, 1951) сообщают, что метод Стрейна дает неудовлетворительные результаты для смеси трех моноазокрасителей и что им удалось достичь прекрасного разделения на колонке из талька и стеклянного порошка или из талька и

Для разделения бесцветных соединений методом хроматографии можно использовать превращение их в азокрасители. Амины можно подвергать диазотированию и сочетанию. Для открытия соединений, способных сочетаться с солями диазония, эта реакция может быть использована при хроматографировании с таким же успехом, как при колориметрировании. Этим способом можно качественно и количественно определять примесь  $\alpha$ -нафтола к  $\beta$ -нафтолу, G-кислоты к R-кислоте и изомерных и побочных продуктов ко многим другим промежуточным продуктам для красителей. Эстрон, эстрадиол и эстриол были разделены после сочетания с солью диазония.<sup>58</sup> Для разделения сахаров (и стеринов) была использована хроматография эфиров *n*-фенилазобензойной кислоты.<sup>59</sup> Метилловые эфиры аминокислот были разделены методом хроматографической адсорбции N-азобензол-*n*-сульфонильных производных на окиси алюминия, обработанной 10%-ным раствором уксусной кислоты в метиловом спирте.<sup>60</sup> Холевая и дезоксихолевая кислоты были разделены после этерификации с помощью  $\omega$ -бром-*n*-метилазобензола.<sup>61</sup> Этиловые эфиры аминокислот дают с азобензол-*n*-изоцианатом окрашенные производные, разделяющиеся на окиси алюминия.<sup>62</sup>

Руггли и Йенсен нашли, что Флуоресцеин и его галоидопроизводные располагаются по адсорбционной способности в следующий ряд: Бенгальский розовый ( $Cl_2I_4$ ), Эритрозин ( $I_4$ ) и Флоксин ( $Cl_4V_4$ ), Эозин ( $V_4$ ) и Эозин спирторастворимый (метиловый эфир Эозина), Флуоресцеин. Девять основных красителей адсорбируются в такой последовательности: Виктория голубой В, Метиленовый голубой D и Патентовый фосфин G, Кристаллический фиолетовый 5BO, Фуксин и Сафранин OO, Яркий зеленый и Малахитовый зеленый, Аурамин. Из 36 бинарных смесей этих красителей 32 можно разделить. Четырьмя неразделяющимися смесями оказались: Аурамин + Малахитовый зеленый, Яркий зеленый + Малахитовый зеленый, Патентовый фосфин + Метиленовый голубой и Фуксин G + Сафранин. Тройная смесь Аурамина, Виктория голубого и Метиленового голубого (или Фуксина) поддается разделению.<sup>47</sup> Для того чтобы доказать применимость хроматографии к разделению трех основных красителей — Виктория голубого В, Кристаллического фиолетового и Аурамина, растворенных в 95%-ном этиловом спирте, была использована смесь прокаленной окиси алюминия

Суперцелла как с наложением, так и без наложения электрического потенциала. Таким способом были разделены Конго коринф и Конго красный и некоторые другие пары азокрасителей, причем для адсорбции применялись водные растворы красителей, а для проявления и элюирования — водный пиридин.

<sup>58</sup> Heftmann, Science 111, 571 (1950).

<sup>59</sup> Reich, Biochem. J. 33, 1000 (1939); Coleman и сотр., JACS 65, 1588 (1943); 67, 381 (1945); Ladenburg, Fernholz, Wallis, J. Org. Chem. 3, 294 (1938).

<sup>60</sup> Reich, Biochem. J. 43, № 3, Proc. XXXVIII (1948).

<sup>61</sup> Silberman, Silberman-Martyncewa, J. Biol. Chem. 165, 359 (1946).

<sup>62</sup> Masuyama, J. Agr. Chem. Soc. Japan 23, 45 (1949).

(14 частей) и адсорбента Гифло суперцель (1 часть), смоченная буферным раствором смеси одно- и двузамещенных фосфатов калия (концентрация каждой соли 0,002 M).<sup>63</sup>

Для фракционирования смесей вместо твердых адсорбентов можно применять пену (поверхность раздела газ — жидкость) и эмульсии (поверхность раздела жидкость — жидкость). Эбрибейт наблюдал, что Метилловый фиолетовый можно разделить с помощью пены на верхнюю фракцию, содержащую гексаметильное производное (Кристаллический фиолетовый) и нижнюю фракцию, окрашенную в пурпурно-красный цвет.<sup>64</sup>

Оксазиновые красители, полученные конденсацией β-нафтол-3,6- и 6,8-дисульфокислот с *n*-нитрозодиметиланилином, хроматографировались в виде раствора в 80%-ном спирте на окиси алюминия, причем для промывания применялись вода и (для 6,8-производного) M/15 раствор однозамещенного фосфорнокислого калия.<sup>65</sup>

В гомологическом ряду цианиновых красителей типа Астрафлюксина, производных 1,3,3-триметиллиндоленина, адсорбционная способность возрастает с увеличением числа двойных связей, так что трикарбоцианин, дикарбоцианин и цианин адсорбируются на окиси алюминия в приведенной последовательности.<sup>47</sup> Как правило, из веществ одного химического типа в верхней части колонки располагаются вещества, поглощающие лучи с большей длиной волны и большей интенсивностью поглощения света.

Относительная степень адсорбции ряда обычных индикаторов на силене FF (продажный гидратированный силикат кальция) была определена при использовании 90%-ного диоксана в качестве растворителя и проявителя.<sup>66</sup>

Хроматография с успехом применяется для выделения оксиантрахинонов из природных материалов. Многократной хроматографической адсорбцией из ацетонового раствора на окиси магния из коры *Coprosma lucida* было выделено восемь оксиантрахинонов (см. гл. XXVIII).<sup>67</sup>

При применении хлороформа в качестве растворителя и проявителя эмодин (1,6,8-триокси-3-метилантрахинон), алоэ-эмодин (1,8-диокси-3-оксиметилантрахинон) и изоэмодин (2,5,8-триокси-3-метилантрахинон), содержащиеся в *Cascara sagrada*, распределяются на колонке из окиси магния и целита в указанной последовательности, считая сверху вниз. После элюирования отдельных зон соляной кис-

лотой (для растворения окиси магния) и хлороформом отдельные компоненты можно определить количественно спектрофотометрическим методом.<sup>68</sup>

цис- и транс-Тиноиндго, а также цис- и транс-5,5'-дихлор-4,4',7,7'-тетраметилтиониндго были разделены в бензольном растворе на колонке из силикагеля.<sup>69</sup> Руггли и Штейбле нашли, что индигозолн очень слабо адсорбируются на окиси алюминия или углекислом кальции; Индигозоль розовый IR экстра (индигозоль из 6,6'-дихлор-4,4'-диметилтиониндго), Индигозоль O и Индигозоль O4B (из тетраброминдго) проходят через колонку в перколят в приведенной последовательности.

Выше упоминалось, что кубовые красители могут быть разделены на окиси алюминия в нитробензольном растворе,<sup>70</sup> но многие кубовые красители на холоду нерастворимы или очень мало растворимы в нитробензоле и других органических растворителях. О возможности разделения щелочных кубов на окиси алюминия имеются противоречивые данные.<sup>70, 71, 72</sup> Кубовые красители, восстановленные гидросульфитом в растворах едкого натра, хроматографировались на колонках из отбеленных древесных опилок или из раздробленного хлопкового волокна. Затем хроматограмма проявлялась по окраскам красителей, образующихся при окислении раствором желесинеродистым калием.<sup>70</sup> Этот метод, очевидно, пригоден только для разделения красителей, сильно различающихся по субстантивности к целлюлозе.

Общепринятый метод разделения кубовых красителей<sup>73</sup> состоит в следующем: смесь красителей восстанавливают водным раствором тетраэтиленпентамина  $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  и гидросульфита, проводят адсорбцию на колонке из целлюлозы в порошке (80 меш)<sup>74</sup> и проявляют хроматограмму водным раствором тетраэтиленпентамина с небольшой примесью гидросульфита.<sup>75</sup> Для адсорбции и проявления применяют смесь одной части органического растворителя и четырех частей воды. Светлый и чрезвычайно устойчивый куб получается при замешивании кубового красителя с тетраэтиленпентамином в пасту и последующей обработке

<sup>68</sup> Gibson, Schwarling, J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed. 37, 206 (1948).

<sup>69</sup> Wyma, Brode, JACS 73, 1487 (1951).

<sup>70</sup> Ссылка на работу Johnson'a в книге Vickerstaff, The Physical Chemistry of Dyeing, London, 1950.

<sup>71</sup> Fox, Vat Dyestuffs and Vat Dyeing, London, 1946.

<sup>72</sup> Блик, Новости техники № 42-43, 42 (1936).

<sup>73</sup> Rao, Shah, Venkataraman, Current Sci. India 19, 149 (1950); 20, 66 (1951).

<sup>74</sup> В качестве наполнителя колонок для хроматографии и материала для распределительной хроматографии раньше применяли измельченную фильтровальную бумагу и порошкообразную целлюлозу; Wachtel, Cassidy, JACS 65, 665 (1943); Hough, Jones, Wadman, Nature 162, 448 (1948).

<sup>75</sup> Белевский [Заводская лаборатория, 14, 403 (1948)] отмечает, что тетраэтиленпентамин является хорошим растворителем для красителей.

<sup>63</sup> Rieinan, J. Chem. Education 18, 131 (1941).

<sup>64</sup> Am. pat. 2313007; Atribat и соп. Sur les phénomènes de mouillabilité et les applications de ces phénomènes, Paris, 1942; Eastman Kodak, англ. pat. 535099; обзорный материал см. Shedlovsky, Ann. N. Y. Acad. Sci. 49, 279 (1948).

<sup>65</sup> Eggers, Dieckmann, Biochem. Z. 310, 233 (1942).

<sup>66</sup> Karabinos, Hyde, JACS 70, 428 (1948).

<sup>67</sup> Briggs, Nicholls, JCS 1241 (1949); см. также Howard, Raistrick, Biochem. J. 46, 49 (1950).

водным раствором гидросульфита при комнатной температуре (23—30°). В описанных условиях были разделены следующие смеси (красители каждой смеси перечисляются в порядке их возрастающей адсорбционной способности и последний краситель располагается в верхней части колонки): 1) Каледоновый золотисто-оранжевый G и дибензантрон; 2) Каледоновый желтый 3G и Каледоновый ярко-пурпурный 4R, 3) Каледоновый желтый 3G, Каледоновый нефритово-зеленый, Каледоновый красный BNS и дибензантрон. *n*-Бутиламин, рекомендованный в комбинации с гидросульфитом в качестве хорошего растворителя для десорбции кубовых красителей,<sup>9</sup> дает светлые кубы в отсутствии едкого натра, но *n*-бутиламин менее эффективен, чем тетраэтиленпентамин, при разделении смеси кубовых красителей методом хроматографии на колонке из целлюлозы.

**Хроматография на бумаге.**<sup>76</sup> Исключительно большой интерес представляет целлюлоза в виде фильтровальной бумаги, и ее свойства широко изучались в течение последних лет. Термин «хроматография на бумаге» применяется теперь для обозначения всех процессов хроматографического разделения на бумаге, независимо от механизма разделения. В это понятие включается также и распределительная хроматография на бумаге (см. ниже). Техника хроматографии на бумаге в применении к красителям представляет собой в основном усовершенствованный метод «капиллярного анализа» Шенбейна. Иногда для разделения смешанного красителя на ряд концентрических зон, в каждой из которых располагается индивидуальный краситель, достаточно нанести на фильтровальную бумагу несколько капель воды. Еще в 1893 г. Патерсон<sup>77</sup> получил таким образом для продажного красителя Яркого черного E «прекрасно выраженный капиллярный спектр» из пурпурно-черного, оранжевого, зеленого и желтого колец. Он измерил также «капиллярные скорости» и показал, что у красителей с сульфогруппами в молекуле, например у Кислотного фуксина, большие скорости, чем у основных красителей, например у Фуксина. Гранди<sup>78</sup> описал схему идентификации красителей на окрашенной бумаге, основанную на последовательных экстракциях кипящей водой, этиловым спиртом и аммиаком для разделения кислотных, основных и прямых красителей. Вслед за тем индивидуальные красители выделялись капиллярным методом с помощью промокательной бумаги или ацетатного шелка. Капиллярные явления, характерные для растворов и золь красителей, были исследованы Гарнером.<sup>79</sup> По высоте капиллярного подъема *R* раствора красителя на фильтровальной бумаге, выраженной в процентах к высоте подъема чистого растворителя, он

<sup>76</sup> Приборы и приемы в хроматографии на бумаге описаны Клеггом [Clegg, *Anal. Chem.* **23**, 396 (1951); **22**, 48 (1950)].

<sup>77</sup> *J. Soc. Dyers Colourists* **9**, 110 (1893).

<sup>78</sup> *Proc. Tech. Sect. Paper Makers Assoc. G. B. and Ireland* **14**, 233 (1933).

<sup>79</sup> *J. Soc. Dyers Colourists* **49**, 346 (1933); см. также Yokoyama, *J. Pharm. Soc. Japan* **63**, 492 (1943).

разделил красители на четыре группы: 1) низкомолекулярные кислотные красители ( $R \sim 100$ ), 2) кислотные красители с умеренной эгализующей способностью, нейтральные красители для шерсти и некоторые очень хорошо растворимые прямые красители ( $R \sim 70$ ), 3) ровно окрашивающие прямые красители ( $R \sim 40$ ), 4) плохо эгализующие прямые красители, нерастворимые протравные красители и некоторые дисперсные красители для ацетатного шелка ( $R \sim 10$ ).

Удобнее всего пользоваться кусками фильтровальной бумаги прямоугольной или полукруглой формы с коротким отростком в середине (рис. 1), который погружают на несколько миллиметров в

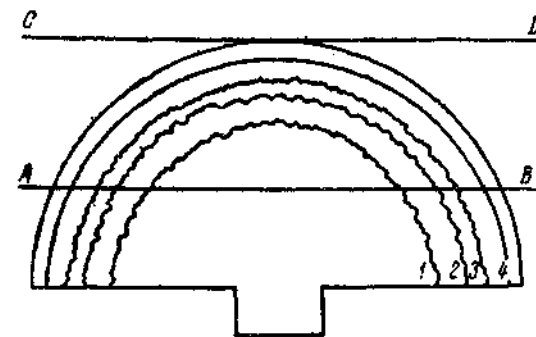


Рис. 1. Хроматограмма четырех кислотных красителей на фильтровальной бумаге

1—Оранжевый II; 2—Сольвей синий BS; 3—Тартразин NS; 4—Нафтоловый зеленый В.

раствор красителя, помещенный в кристаллизатор. Через несколько минут раствор красителя в кристаллизаторе замещают проявляющим растворителем.

При соблюдении стандартных условий, т. е. при одинаковых размерах и качестве кусков фильтровальной бумаги, постоянных концентрациях раствора и высотах подъема компоненты с наибольшей капиллярной активностью до и после введения проявляющего растворителя (линии *AB* и *CD* на рис. 1) и при постоянстве других факторов можно получать воспроизводимые результаты. Бумага и раствор должны быть защищены от сквозняков; поэтому удобно иметь собранный прибор под колпаком, снабженный соответствующими приспособлениями для укрепления ряда полосок бумаги (например, два ряда тонкой проволоки или нити, протянутой по длине колпака). Этот метод дает хорошие результаты при анализе кислотных красителей, разделяющихся на резко очерченные и характерные полосы; например, при использовании воды для адсорбции и для проявления можно разделить смесь четырех кислотных красителей: Нафтолового зеленого В, Тартразина NS, Сольвея синего BS

и Оранжевого II (в этой последовательности возрастает их адсорбционная способность.<sup>79</sup>)

Основные и прямые красители<sup>80,81</sup> в водном растворе или в разбавленной уксусной кислоте не разделяются на четко ограниченные полосы. Четкое разделение достигается при использовании для адсорбции и проявления смеси воды и метилцеллозольвацетата в отношении 1 : 4.<sup>78</sup> В этих условиях были разделены следующие смеси: а) Метиленовый голубой, Сафранин и Аурамин О, б) Хризофенин СН, Конго красный и Хлоразоль небесно-голубой FF. Аурамин О адсорбируется сильнее, чем Яркий зеленый, в то время как на окиси алюминия сильнее адсорбируется Яркий зеленый.<sup>47</sup> Рутгли и Йенсену не удалось разделить смесь Аурамина О и Малахитового зеленого. Их можно разделить на бумаге, пользуясь в качестве растворителя для адсорбции и проявления пиридином и экспонируя бумагу в парах соляной кислоты после проявления. Аурамин О и Малахитовый зеленый можно разделить также обработкой смеси щелочным реагентом и последующим хроматографированием эфирного или диоксанового раствора.<sup>73</sup>

Адсорбция азокрасителей на бумаге обычно происходит в соответствии с количеством азогрупп в молекуле красителя. Чем больше число азогрупп, тем сильнее адсорбция.<sup>47,73</sup> При этом большую роль играют также сродство красителя к целлюлозе и некоторые другие факторы. Например, субстантивный моноазокраситель Прямой прочно-желтый FF (производное дегидротитолундина) адсорбируется значительно сильнее, чем несубстантивный дисазокраситель Прочный черный для сукна В (кислотный краситель). Дисазокрасители типа ( $A_1 \rightarrow Z \leftarrow A_2$ ) с нитрогруппой хотя бы в молекуле одной диазосоставляющей  $A_1$  или  $A_2$  адсорбируются слабо. Например, Нафтоловый сине-черный В ( $n$ -нитроанилин  $\xrightarrow{\text{кислота}}$  Н-кислота  $\xleftarrow{\text{щелочь}}$  анилин) адсорбируется слабее, чем кислотные моноазокрасители, Прочный красный А и Оранжевый II. Трисазокраситель Хлоразольный зеленый BNS (фенол  $\leftarrow$  бензидин  $\xrightarrow{\text{щелочь}}$  Н-кислота  $\xleftarrow{\text{кислота}}$   $n$ -нитроанилин) адсорбируется слабее, чем дисазокрасители Хлоразольный небесно-голубой FF и Бензопурпурин 4В. Неолановый красный В (хромовый комплекс) адсорбируется слабее, чем исходный азокраситель, Эриохромовый красный В. Природа растворителя, применяющегося для адсорбции и проявления, иногда определяет последовательность разделения. Бензопурпурин 4В ад-

сорбируется на фильтровальной бумаге сильнее, чем Хлоразольный небесно-голубой FF или Дуризолвый прочно-синий GS при применении в качестве растворителя воды, но соотношения меняются на обратные при применении водного раствора метилцеллозольвацетата.

Рэттер предложил следующий прием: от края до центра кружка фильтровальной бумаги диаметром 11 см вырезают узкую полоску; эту полоску сгибают перпендикулярно к плоскости кружка и обрезают, оставляя отрезок длиной 1,5 см. Каплю раствора, подлежащего анализу, помещают в центр кружка, положенного горизонтально на чашку Петри так, чтобы загнутая полоска оказалась погруженной в проявляющий раствор, помещенный в маленькую чашечку. Для предотвращения испарения фильтровальную бумагу накрывают стеклянной пластинкой, на которую можно нанести шкалу для наблюдения за ходом проявления.<sup>82</sup> Рэттер предложил обрабатывать бумагу 0,03%-ным водным раствором бромистого цетилтриметиламмония и затем высушивать. После такой обработки бумага приобретает при соприкосновении с водой положительный заряд и становится более пригодной для хроматографирования некоторых кислотных красителей.<sup>83</sup>

Мэллер и Клегг описали способ, по которому избирательное элюирование смеси пигментов проводится на фильтровальной бумаге в определенном направлении. Ход элюирования отмечается автоматически, при прохождении каждой фракции под лучом монохроматического света.<sup>84</sup>

Браун<sup>85</sup> описал метод адсорбционного разделения на бумаге, который он использовал для разделения зеленых пигментов листьев в сероуглеродном растворе. Лист бумаги помещают между двумя стеклянными пластинками (площадью  $\sim 40 \text{ см}^2$ ). Верхняя пластинка имеет в центре маленькое отверстие (5 или 6,5 мм). Раствор смеси наносят по каплям на бумагу через это отверстие, а затем по каплям же наносят и растворитель. Компоненты перемещаются к краям листа бумаги и образуют концентрические зоны. Некоторые смеси удается таким образом очень хорошо разделить. Способ Брауна можно применить к некоторым кубовым красителям. Смесь красителей кубуют гидросульфитом в присутствии едкого натра и затем прибавляют к раствору спирт, диоксан, целлозольв или пиридин для стабилизации куба и уменьшения сродства к целлюлозе. При смешении одинаковых объемов пиридина и водного раствора куба, полученного восстановлением смеси красителей гидросульфитом в среде едкого натра, и при проявлении смесью воды и пиридина (1 : 1), содержащей едкий натр и гидросульфит, были разделены

<sup>80</sup> Адсорбция прямых красителей на хлопчатобумажном волокне в условиях хроматографического анализа упомянута в следующих работах: Flugel, Koch, Textil-Rundschau 11, 204 (1947); Lenoir, Bull. Soc. chim. France (V), 9, 475, (1942); Wykupiela, Klepzig's Textil-Z. 43, 1034 (1939).

<sup>81</sup> Производные акридина—Атебрин, Акрифлавин и хлоргидрат 5-аминоакридина были разделены на бумаге в водном растворе; для проявления применялись вода или разбавленная соляная кислота. Эти вещества не удалось разделить методом распределительной хроматографии; Lederer, Nature 165, 529 (1950).

<sup>82</sup> Nature 161, 435 (1948); Analyst 75, 37 (1950); см. также Clegg, Anal. Chem. 23, 396 (1951); 22, 48 (1950).

<sup>83</sup> Nature 166, 273 (1950).

<sup>84</sup> Anal. Chem. 21, 1123 (1949).

<sup>85</sup> Nature 143, 377 (1939).

следующие смеси (красители перечислены в порядке увеличения их адсорбционной способности): 1) Каледоновый нефритово-зеленый и дибензантрон, 2) Каледоновый желтый 3G и дибензантрон, 3) Каледоновый золотисто-оранжевый G и Каледоновый ярко-пурпурный 4R.<sup>73</sup>

Прямые красители удается хорошо разделять на тканях из ацетилцеллюлозы, нейлона или винилона<sup>73</sup> после их активации, например после обработки *n*-бутиловым спиртом.<sup>85</sup> Если поместить две капли водного раствора смеси в центр кусочка ткани, заправленного в круглые пальцы, и нанести несколько капель воды для проявления, можно достигнуть отчетливого разделения смеси Хризопенина СН, Конго красного и Дуризолювого прочно-синего 8GS.

**Распределительная хроматография.** Принцип распределительной хроматографии впервые описан Мартином и Синджем<sup>87</sup> в их работе по аминокислотам. В этом случае, вместо равновесия между твердой и жидкой фазами, устанавливающегося при работе по методу Цветта, равновесие устанавливается между двумя жидкими фазами, причем одна из жидкостей поддерживается в состоянии геля или находится на подходящем субстрате. Сначала был применен силикагель, способный адсорбировать до 70% воды и сохраняющий при этом вид сухого порошка. При пропускании раствора исследуемой смеси в несмешивающемся с водой растворителем (например, в хлороформе) через колонку из силикагеля происходит разделение компонент смеси обусловленное различиями их коэффициентов распределения. Впоследствии в качестве стационарной фазы стали применять листы фильтровальной бумаги, насыщенной водой.<sup>88</sup> Наиболее подходящими органическими растворителями оказались: фенол, *n*-бутиловый спирт, коллидин и некоторые другие растворители, частично смешивающиеся с водой. Индивидуальные аминокислоты были идентифицированы по цветным реакциям и охарактеризованы величинами  $R_F$ , представляющими собой отношения скорости движения зоны адсорбции к скорости движения фронта растворителя. Можно также измерять и использовать для идентификации отношение расстояния, на которое переместилось данное вещество, к расстоянию, на которое перемещается эталонное вещество (например

эталонном для аминокислоты служит пролин, и в этом случае указанное отношение обозначается через  $R_F$ ). Значительным усовершенствованием распределительной хроматографии на бумаге является применение «двумерного» способа, при котором смесь наносит на один угол листа фильтровальной бумаги и проводят хроматографирование в одном направлении с помощью одного растворителя и в перпендикулярном направлении с помощью другого.<sup>88</sup>

Методом распределительной хроматографии на бумаге были разделены сахара. Для их идентификации они были превращены нагреванием с кислотой в производные фурфурола, после чего была применена цветная реакция с нафторезорцином.<sup>89</sup> Этим методом были разделены сотни веществ других классов, в том числе алкалоиды, порфирины и птерины, пенициллины,<sup>90</sup> природные и синтетические пигменты антрахинонового ряда,<sup>91</sup> антоцианидины,<sup>92</sup> глюкозиды флаванолов,<sup>93</sup> продукты алкилирования 3,5-динитроанилина,<sup>94</sup> фенолы и фенолосоединения в связи с исследованием ферментативного окисления ароматических соединений,<sup>95</sup> алифатические кислоты и неорганические соединения.<sup>96</sup> В условиях распределительной хроматографии на бумаге фенолосоединения адсорбируются слабее, чем соответствующие амиды.<sup>97</sup>

Влияние замещающих групп на хроматографическое поведение вещества количественно выражается величиной  $R_M = \lg\left(\frac{1}{R_F} - 1\right)$ .

Величина  $\Delta R_M$  для данной группы почти постоянна в молекулах аналогичного строения. При графическом изображении зависимости величин  $R_M$  от числа любых замещающих групп обычно получается прямая линия. Отступление от этого правила приписывается влиянию заместителей в *ortho*- или иных смежных положениях. Величины  $R_F$  и  $R_M$  были определены для некоторых флавонов, антоцианинов, катехинов и родственных им веществ, а также для ряда производных бензола с группами OH, OCH<sub>3</sub> и COOH в молекуле.<sup>98</sup> Величины  $R_F$  были определены также для многих ароматических нитросоединений, аминов, альдегидов и карбинолов в связи с исследованием хлорамфеникола и продуктов его разложения.<sup>99</sup>

<sup>86</sup> Cp. Boscott, Nature 159, 342 (1947); Area Leao и сопр., Rev. brasil. Biol. 5, 149 (1945).

<sup>87</sup> Biochem. J. 35, 1358 (1941); Condsen, Nature 162, 359 (1948); Обзоры см. Biochem. J. 43, № 4 (1948); Martin, Annual Repts. Chem. Soc. London 45, 267 (1948); Proc. symposium on Partition Chromatography, Biochem. Soc. London, 1949; Annual Rev. Biochem. 19, 517 (1950). В работе по разделению аминокислот на колонке крахмала Мур и Стейн описали автоматически работающий коллектор отдельных фракций [Moore, Stein, Ann. N.Y. Acad. Sci. 49, 265 (1948)]; Рокленд и Дэнн предложили для распределительной хроматографии на бумаге название «партография» и описали прибор для точного и быстрого определения величины  $R_F$  [Rockland, Dunn, Science 111, 332 (1950)].

<sup>88</sup> Condsen, Gordon, Martin, Biochem. J. 38, 224 (1944); 40, 580 (1946).

<sup>89</sup> Partridge, Westall, Biochem. J. 42, 238 (1948).

<sup>90</sup> Goodall, Levi, Nature 158, 675 (1946); Winston, Spark, Science 106, 192 (1947).

<sup>91</sup> Shibata, Takito, Tanaka, JACS 72, 2789 (1950).

<sup>92</sup> Spaeth, Rosenblatt, Science 110, 258 (1949).

<sup>93</sup> Gage, Wender, Anal. Chem. 22, 708 (1950).

<sup>94</sup> Roberts, Selby, JCS 2785 (1949).

<sup>95</sup> Evans, Parr, Evans, Nature 164, 674 (1949); см. также Riley, JACS 72, 5782 (1950).

<sup>96</sup> Linstead и сопр., Nature 162, 691 (1948); 163, 64 (1949).

<sup>97</sup> Bray, Thorpe, White, Biochem. J. 46, 271 (1950).

<sup>98</sup> Bate-Smith и сопр., Biochim. et Biophys. Acta 4, 427, 441 (1950).

<sup>99</sup> Smith, Worrel, Arch. Biochem. 28, 1 (1950).



Для разделения витамина А и других хромогенов Карр-Прайса, растворенных в простых органических растворителях, была использована фильтровальная бумага, пропитанная окисью алюминия.<sup>100</sup> На фильтровальной бумаге, обработанной кремневой кислотой, также происходит разделение (например, динитрофенилгидразонов метилэтилкетона, метил-*n*-пропилкетона и метилизопропилкетона), которое не удается на необработанной фильтровальной бумаге.<sup>101</sup>

Распределительную хроматографию с успехом можно применять для разделения промежуточных продуктов анилинокрасочной промышленности и продуктов расщепления красителей при исследованиях их состава и строения.

**Ионнообменная хроматография.** Процесс ионного обмена широко известен в связи с его применением для умягчения воды. Впервые он был использован для разделения неорганических катионов и анионов. Позже были сделаны попытки применить хроматографическую теорию к ионнообменной адсорбции. В хроматографическом анализе диссоциирующих органических соединений в последнее время все более широкое применение получают синтетические смолы, способные к избирательной адсорбции и обладающие ионнообменными свойствами (Адамс и Холмс, 1935). Получены смолы с кислыми свойствами для катионного обмена и смолы с основными свойствами для анионного обмена. Адсорбция этими смолами в значительной мере определяется зарядом растворенного вещества (при этом надо отметить, что обменная адсорбция представляет собой очень сложный процесс), а для элюирования применяются растворы кислоты, щелочи или соли. Синтетические анионнообменные смолы (например, Амберлит IR4) применялись для хроматографического разделения аминокислот (например, глутаминовой и аспарагиновой кислот в продуктах гидролиза шерсти).<sup>102</sup> Другими примерами применения ионного обмена могут служить анализ нуклеиновой кислоты,<sup>103</sup> адсорбция алкалоидов<sup>104</sup> и отделение свободных сульфокислот от азокрасителей с SO<sub>3</sub>Na-группами в молекуле.<sup>6</sup> Ричардсон наблюдал, что свободные сульфокислоты Небесно-голубого FF и других высокомолекулярных красителей быстро адсорбируются ионнообменной смолой Деацитид В. С уменьшением величины молекулы может быть достигнут такой предел, при котором начинается медленная диффузия в структуру смолы.<sup>20, 105</sup> Ионнообменная хроматография может применяться для разделения, очистки и анализа ионизирующихся красителей (кислотные красители и прямые красители для хлопка с сульфогруппами в молекуле и основ-

ные красители с «ониевыми» группами), а также для идентификации и анализа промежуточных продуктов, образующихся при восстановительном расщеплении азокрасителей. Хлопчатобумажные ткани могут быть подвергнуты такой химической обработке, после которой они начнут функционировать как аниониты или катиониты и смогут быть использованы в ионнообменной хроматографии красителей.<sup>106</sup> Можно также использовать протенин в качестве адсорбента и определить «обменное сродство» красителей, что поможет выявить зависимость между строением красителей и их сродством к протеиновым волокнам.

Поверхностно-активные или нерастворимые в воде кислоты (например, жирные кислоты или лецитин), адсорбированные на окиси алюминия, активированном угле или других адсорбентах, могут быть использованы в качестве «первичного адсорбата», на котором могут адсорбироваться катионы или основания (например, 5-аминоакридин) в виде вторичного адсорбата и который затем может быть элюирован кислым раствором. И наоборот, поверхностно-активные катионы могут быть использованы для приготовления адсорбентов для кислот или анионов.<sup>107</sup>

В качестве примера «хемихроматографии» можно привести применение колонки из смеси крахмала и 8-оксихинолина для разделения неорганических ионов и для количественного определения переменного содержания цинка в сплавах меди, никеля и цинка.<sup>108</sup> Применение протравных красителей для аналогичных целей и, наоборот, применение солей меди, хрома и других металлов, способных к образованию комплексных соединений с красителями для разделения протравных красителей можно также рассматривать как возможные области применения хемихроматографии.

### СХЕМЫ ГРИНА И КЛЕЙТОНА ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ

В 1886 г. Витт составил схему анализа красителей, основанную на различиях в оттенках, растворимости и в отношении к едкому натру; то небольшое количество красителей, которое было известно в то время, можно было разбить на группы на основе этой схемы. В следующем году Вайнгертнер предложил использовать следующие две реакции для более детальной классификации красителей: осаждение таннином, позволяющее отличать основные красители от кислотных, и восстановление цинковой пылью. В 1893 г. А. Г. Грин разработал способ, выдержавший испытание временем и настолько универсальный, что он оказался пригодным для многих открытых с того времени красителей при условии введения некоторых необходимых изменений.<sup>2</sup> Схема Грина построена на двух основных

<sup>100</sup> Datta и сопр., Nature 164, 673 (1949).

<sup>101</sup> Kirchler, Keller, JACS 72, 1867 (1950).

<sup>102</sup> Connsden, Gordon, Martin, Biochem. J. 42, 443 (1948).

<sup>103</sup> Cohn, JACS 72, 1471 (1950) и последующие статьи.

<sup>104</sup> Mukherjee, Gupta, Bhattacharya, J. Indian Chem. Soc. 27, 156 (1950)

<sup>105</sup> См. также JCS 910 (1951).

<sup>106</sup> Hoffpauir, Guthrie, Textile Research J. 20, 618 (1950).

<sup>107</sup> Weiss, Nature 162, 372 (1948).

<sup>108</sup> Robinson, см. ссылку <sup>2</sup>; Erlenmeyer, Dahn, Helv. Chim. Acta 22, 1369 (1939).

принципах. Сначала красители делятся по растворимости и красящим свойствам на следующие четыре группы: 1) основные красители, растворимые в воде и красящие хлопок по танинной протраве; 2) «солевые красители» (прямые красители для хлопка), растворимые в воде, не осаждающиеся таннином и красящие хлопок без протравы; 3) кислотные и кислотные протравные красители, растворимые в воде, не осаждающиеся таннином и не имеющие средства к непротравленному хлопку; 4) нерастворимые в воде красители (сернистые, протравные, кубовые красители и т. п.). Затем они классифицируются по отношению к восстановлению цинковой пылью и последующему окислению (см. табл. I).

ТАБЛИЦА I

**Классификация красителей по отношению к восстановлению и окислению**

Красители, обесцвечивающиеся цинковой пылью	
с восстановлением цвета на воздухе	Азляновые, оксиазляновые, триазляновые, акридиновые фталены (фиолетовые и синие), индигоиды
с восстановлением цвета под действием окислителей	Трифенилметановые, фталены (красные)
с невозможностью восстановления цветом	Нитро-, нитрозо- и азокрасители
Красители, не обесцвечивающиеся цинковой пылью или обесцвечивающиеся медленно и лишь частично	Хинолиновые, триазоловые
Красители, изменяющие окраску под действием цинковой пыли	Антрахиноновые

Исходя из этих основных принципов, Грин составил 27 таблиц, с помощью которых можно легко расклассифицировать все красители, поступающие в продажу. Большое значение для идентификации красителя имеет оттенок, получающийся при нанесении на соответствующее текстильное волокно. После определения принадлежности красителя к определенному колористическому классу окрашивают небольшой моток пряжи и сравнивают цвет выкраски с цветовой картой красителей того же класса соответствующей фирмы. Поэтому в таблицах Грина и других таблицах для анализа красителей красители расположены по цветам.

Предварительная схема анализа приведена в табл. II и III. Прежде всего красители классифицируют по растворимости в воде и по красящим свойствам, определяемым стандартными методами.<sup>109</sup> Растворимые красители делятся на семь групп: 1) прямые красители для хлопка; 2) кислотные и кислотные протравные красители, причем принадлежность к последнему классу устанавливается потому, что при крашении хромированной шерсти и последующей об-

работке окраски кипящим 2%-ным аммиаком раствор аммиака не окрашивается или окрашивается слабо; 3) металлсодержащие красители типа Неоланов и Палатиновых прочных красителей; 4) основные красители; 5) некоторые сернистые красители, содержащие сернистый натрий, который обнаруживается испытанием на содержание серы, т. е. по появлению коричневого или черного пятна на бумаге, пропитанной уксуснокислым свинцом, при кипячении с хлористым оловом и соляной кислотой; 6) кубовые красители в растворимой форме — типа Индигозолей и Соледонов; при обработке водных растворов этих красителей разбавленной серной кислотой и бихроматом натрия кубовые красители выпадают в осадок и затем подвергаются исследованию; 7) красители для ацетатного шелка типа Солацетов; эти красители окрашивают шерсть и гидролизуются при кипячении с концентрированной соляной кислотой с образованием нерастворимых азокрасителей или антрахиноновых красителей и серной кислоты. Следующая стадия исследования состоит в изучении отношения водного раствора красителя при комнатной температуре и при 60° к прибавлению: а) гидросульфита и б) 5%-ного раствора едкого натра и вслед за ним гидросульфита. Если при этом происходит обесцвечивание, каплю раствора помещают на фильтровальную бумагу и наблюдают явления, происходящие: а) при экспозиции на воздухе и б) при обработке каплей водного раствора, содержащего 2% персульфата калия и 2% серной кислоты. Характерные свойства красителей разных химических классов приведены в табл. II. В таблице приведены качественные характеристики красителей каждого класса в целом. За изменением окраски каждого отдельного красителя следует тщательно следить и сравнивать ее с окраской контрольных образцов красителей предполагаемого строения.

Нерастворимые красители сначала классифицируют в соответствии с табл. III, а отдельные красители идентифицируют по окраскам, которые образуются при действии следующих реагентов: а) щелочного раствора гидросульфита, б) раствора формальдегидсульфоксилата натрия, подкисленного уксусной кислотой, в) концентрированной серной кислоты, г) концентрированной азотной кислоты, д) теплой смеси концентрированной серной и борной кислот.<sup>110</sup> Кубовыми и сернистыми красителями окрашивают хлопок и испытания проводят на окрашенном волокне. Лаки, полученные из прямых, кислотных, кислотных протравных и основных красителей, разлагают кипячением с 5%-ным раствором соды. Некоторые лаки из основных красителей разлагаются только при кипячении с 5%-ным раствором едкого натра, насыщенным солью. Полученные при этом растворы исследуют в соответствии с табл. II для определения химического класса, к которому принадлежит краситель.

<sup>110</sup> Дальнейшие детали и библиографию по идентификации кубовых красителей см. в гл. XXX.

<sup>109</sup> См. гл. VI.



ТАБЛИЦА II

## Изменение окраски водных растворов красителей при различных воздействиях

Класс красителей	Действие водного раствора гидросульфита		Окисление щелочного куба		Специальные испытания
	в нейтральной среде	в щелочной среде	экспонированием на воздухе	действием кислого раствора персульфата	
Нитрокрасители	O	O	ОНВ	ОНВ	Испытания на железо (Нафтоловый зеленый Б)
Нитрозокрасители	O	O	ОНВ	ОНВ	
Азокрасители	O	O	ОНВ	ОНВ	Испытания на хром и медь: капиллярные пробы («проба на вытек»); цветные реакции
Тиазоловые	НО или ЧО	НО или ЧО			Испытания на Примулин и Тиофлавин
Дифенилметановые (аурамины)	НО или ЧО	НО или ЧО		ОВ	
Трифенилметановые амины фенолы	ЧО	O	ОВ (иногда)	ОВ	ОЦ. Кислотные трифенилметановые красители обесцвечиваются нейтральным гидросульфитом; после обесцвечивания щелочным гидросульфитом окраска восстанавливается только при обработке кислым раствором персульфата
Ксантеновые пиронины	ЧО	O	ОВ (иногда)	ОВ	
фталеины	НО или ЧО	O	ОВ	ОВ	ОЦ. Краситель кислотный, если эфирный экстракт щелочного куба, окисленного кислым раствором персульфата окрашен
Акридиновые	НО	Желтый осадок			
Азиновые	Желтый	O	ОВ	ОВ	

Продолжение

Класс красителей	Действие водного раствора гидросульфита		Окисление щелочного куба		Специальные испытания
	в нейтральной среде	в щелочной среде	экспонированием на воздухе	действием кислого раствора персульфата	
Оксазиновые	O	O	ОВ	ОВ или переходит в коричневую ОВ	
Диоксазиновые (типа Сириус supra синего)	O	O	ОВ		
Тиазиновые	O	O	ОВ	ОВ или изменяется	Основные протравные красители оксазинового или тиазинового классов (например, Модери фиолетовые, Ализариновые ярко-синие) отличаются тем, что осаждаются трехфтористым хромом из водного раствора
Антрахиноновые кислотные	НО, но меняют оттенок	НО, но меняют оттенок	ОВ	ОВ	
красители для аператного шелка (типа Солацетов)	НО, но меняют оттенок	НО, но меняют оттенок			Кипячение с соляной кислотой; испытание фильтра на серную кислоту, а осадка — на аминокантрахинон
растворимые формы кубовых красителей	НО, но меняют оттенок	НО, но меняют оттенок	Окрашенные осадки		Анализ осадков на содержание кубовых красителей
Индигоиды кислотные	Желтые растворы	Желтые растворы	ОВ	ОВ	
растворимые формы кубовых красителей	Желтые растворы	Желтые растворы	Окрашенные осадки		Анализ осадков на содержание кубовых красителей
Фталоцианины сульфокислоты		Пурпурная окраска	ОВ	Зеленая окраска	
основные красители		Синева-зеленый осадок			

Продолжение

Класс красителей	Действие водного раствора гидросульфита		Окисление щелочного куба		Специальные испытания
	в нейтральной среде	в щелочной среде	экспонированием на воздухе	действием кислого раствора персульфата	
Цианины	НО	О	ОВ	ОВ	ОЦ
Хинолиновые (Хинолиновый желтый)	НО	НО желтый осадок			

Условные обозначения: НО — не обесцвечивается; О — обесцвечивается; ОВ — окраска восстанавливается; ОНВ — окраска не восстанавливается; ОЦ — обесцвечивается при кипячении с ледяной уксусной кислотой и цинковой пылью; ЧО — частично обесцвечивается или обесцвечивается с трудом.

ТАБЛИЦА III

Влияние различных реагентов на красители, нерастворимые в воде

Класс красителей	Щелочной раствор гидросульфата	Окисление щелочного гидросульфитного куба кислым персульфатом	Кипящий 5%-ный раствор соды	Кипящий 95%-ный спирт
Нитропигменты	О	ОНВ	Характерная окраска с крепкой щелочью	ОР
Красители для ацетилцеллюлозы				
производные антрахинона	Р окраска изменяется	ОВ	НР	Р
азосоединения	О	ОНВ	НР	Р
Фталены	О	ОВ	Р	Р
Сернистые	Желтый или коричневатожелтый раствор, окрашивающий хлопок	ОВ	НР	НР
Осерненные кубовые	Желтый или коричневатожелтый раствор, окрашивающий хлопок	ОВ	НР	НР
Индигоиды	Желтый, коричневый или оранжевый раствор, окрашивающий хлопок	ОВ	НР	НР

Продолжение

Класс красителей	Щелочной раствор гидросульфата	Окисление щелочного гидросульфитного куба кислым персульфатом	Кипящий 5%-ный раствор соды	Кипящий 95%-ный спирт
Кубовые красители антрахинонового ряда	Глубоко окрашенный раствор, окрашивающий хлопок	ОВ	НР	НР
Протравные производные антрахинона (ализарин)	Красно-коричневый раствор, не окрашивающий хлопка	ОВ	Р	Р
нитрозофенолы	О	ОНВ	Р	Р
фталены	О	ОВ	Р	ОР
оксазины	О	ОВ	Р	ОР
Азодидные	О	ОНВ	НР	ОР
Лаки протравных красителей (типа Ализаринового красного)	Окрашенные рас-творы	Окрашены (не обязательно исходная окраска)	НР	НР
Лаки из прямых, кислотных и кислотно-протравных красителей	О	ОНВ	Р Раствор окрашивает хлопок или шерсть обычными методами	
Лаки основных красителей			Лак разлагается. Раствор основания в уксусной кислоте окрашивает хлопок, протравленный танином	
Индулины и Нигрозины	НР		НР	ОР
Фталоцианины	НР		НР	НР
Хинолиновый желтый	НИ		НР	Р

Условные обозначения: НИ — не изменяются; НР — не растворяются; О — обесцвечиваются; ОВ — окраска восстанавливается; ОНВ — окраска не восстанавливается; ОР — отчасти растворяются; Р — растворяются.

Осаждая растворы хлористым барием, можно отделить вольфрам-овую, молибденовую и другие кислоты, применяющиеся для лакообразованья, и потом подвергнуть их анализу. Азокрасители можно выкристаллизовать из органических растворителей, например из диоксана, и охарактеризовать по точкам плавления.<sup>111</sup>

После того, как установлены химический и колористический классы красителя, продажный краситель известного состава часто может быть идентифицирован по оттенку, характерным цветным реакциям и с помощью других простых специфических реакций,<sup>112</sup> особенно, если у исследователя есть контрольный образец для сравнения. Капельные пробы,<sup>113</sup> например, проверку окрасок, вызываемых кислотами и щелочами, удобно проводить на фарфоровой пластинке с рядом углублений. Ниже перечислены характерные пробы для некоторых красителей.

1. Многие азокрасители дают характерные окраски в концентрированной серной кислоте. Азокрасители полностью или частично обесцвечиваются бромной водой, и одним из продуктов расщепления каждого из этих красителей обычно является бромистый диазоний первичной компоненты, примененной при синтезе этого красителя. Исходный краситель часто удается идентифицировать по характерным цветным реакциям нового красителя, образовавшегося при его сочетании с  $\beta$ -нафтолом.<sup>9</sup>

2. Для идентификации антрахиноновых кубовых красителей можно использовать окраски гидросульфитно-щелочного куба и кислого куба, окраски растворов в серной и азотной кислотах и изменения цвета окрашенной пряжи при действии окислителей. Схема анализа кубовых красителей и азокрасителей в основном построена на отношении этих красителей к водному и концентрированному пиридину.<sup>114</sup>

3. Некоторые протравные красители, например Ализарин, являются полигенетичными. При погружении в кипящий водный раствор или водную суспензию красителя куска хлопчатобумажной ткани с набитыми на ней предварительно узкими полосами соединений алюминия, железа, хрома, никеля, кобальта, титана, олова, сурьмы и меди («полосы Шейрера») получается характерный «спектр».

4. Черный анилин приобретает коричневую окраску при обработке раствором гипохлорита и обесцвечивается концентрированным раствором перманганата.

5. Метиленовый голубой приобретает зеленую окраску при действии азотной кислоты.

6. Для фталениновых красителей характерно изменение цвета и флуоресценции с изменением величины pH.

Форманек и Кноп<sup>115</sup> определили максимумы поглощения света для многих продажных красителей. Красители, обладающие характерными полосами поглощения, например трифенилметановые, азиновые, оксазиновые и тиазиновые, можно идентифицировать этим способом. Многие оксиантрахины, азофенолы и оксикетонные красители дают с концентрированной серной и борной кислотами красиво окрашенные растворы с характерными спектрами поглощения.<sup>115, 116</sup> Подходящим прибором для оптических исследований является записывающий фотоэлектрический спектрофотометр Гарди. Его можно использовать для получения кривых пропускания света растворами красителей и кривых отражения света окрашенными тканями или поверхностями для качественного и количественного анализа и сравнения окрасок.<sup>117</sup> Металлы, входящие в состав красителей или загрязнений, могут быть обнаружены и определены количественно при исследовании дугового спектра красителя, помещенного в полый кончик электрода. Можно также предварительно озолить краситель и смешать золу с солью с известной спектральной характеристикой.<sup>118</sup> Фирма IG использовала рентгенограммы для идентификации кристаллических веществ. Этот способ оказался особенно подходящим для идентификации индивидуальных Нафтолов AS в смесях.<sup>119</sup>

Веще<sup>120</sup> описал микрокристаллический способ идентификации красителей. Краситель растворяют в концентрированной серной кислоте, оставляют на некоторое время в этом растворе и затем исследуют под микроскопом характер выпавших кристаллов. Этот метод пригоден для исследования азокрасителей и лаков. Микроскопическое исследование и микрофотографии пигментов в водной суспензии и промежуточных продуктов, подвергающихся диазотированию и другим превращениям в процессе получения этих пигментов, дают полезные сведения для идентификации пигментов и контроля процессов их получения.<sup>121</sup> Для определения величины частиц можно пользоваться также обычным и электронным микроскопами.<sup>122</sup>

Для точной идентификации отдельных красителей может понадобиться более подробное химическое исследование, в том числе

<sup>115</sup> Untersuchung und Nachweis org. Farbstoffe auf Spektroskopischem Wege, 2 Aufl. Berlin, 1926.

<sup>116</sup> Fierz-David, Yarsley в Allen's Commercial Organic Analysis, т. VI, 5th ed., London, 1933.

<sup>117</sup> Например, см. Selling, J. Soc. Dyers Colourists 63, 419 (1947). Mersereau, Barach, Textile Research J. 18, 436 (1948).

<sup>118</sup> Sawyer, Experimental Spectroscopy, New York, 1944.

<sup>119</sup> FIAT 1313, III; см. также Susich, Anal. Chem. 22, 425 (1950).

<sup>120</sup> Mattiello's Protective and Decorative Coatings, т. II, стр. 124, New York, 1942.

<sup>121</sup> Pratt, The Chemistry and Physics of Organic Pigments, New York, 1947.

<sup>122</sup> Brubaker, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 184 (1945).

<sup>111</sup> Об идентификации и анализе азосоставляющих, Репидных прочных и Репидогеновых красителей для печати см. гл. XXII.

<sup>112</sup> См. Colour Index и таблицы Шульца.

<sup>113</sup> Описание техники капельных проб см. Feigl, Spot Tests, New York, 1937.

<sup>114</sup> Zühlike, Mellind Textilber. 17, 866 (1936).

расщепление и другие реакции. Это справедливо, например, для азокрасителей, так как они очень многочисленны, получаются сочетанием и комбинацией сравнительно небольшого числа полупродуктов и относительно мало отличаются по строению и свойствам. Основным методом идентификации азокрасителей является восстановительное расщепление и характеристика продуктов расщепления (см. гл. XI).

Идентификация красителей на волокне основана на тех же общих принципах, что и идентификация их как таковых. И действительно, обе методики связаны друг с другом. Одним из основных признаков для открытия и характеристики красителя является взаимосвязь между красителем и волокном. Кроме того, применяя крашение волокна, соответствующего данному красителю, можно эффективно отделить красящее вещество от неорганических примесей и веществ, не обладающих красящими свойствами. Цветные реакции и капельные пробы часто выполняются непосредственно на окрашенном волокне. Иногда приходится сгонять краситель с окрашенного текстильного материала (например, путем экстракции растворителя) и исследовать затем краситель как таковой. Экстракт в растворителе можно использовать непосредственно для наблюдения спектров поглощения. Однако в связи с идентификацией красителей на волокне возникает несколько специальных вопросов. В то время как при анализе красителя, как такового, обычно имеются достаточно большие количества для его всестороннего исследования, при анализе красителя на волокне часто в распоряжении исследователя оказывается всего несколько квадратных дюймов окрашенной или набивной ткани. В этих случаях необходимо использовать микрометоды и проявить большое умение и широкое знание процессов крашения, печати и ассортимента красителей. При этом первая стадия исследования должна состоять в определении природы волокна или смеси волокон в окрашенном текстильном материале (см. гл. VI), так как, зная природу волокна, можно направить исследование красителя по более определенному пути. Шерсть чаще всего бывает окрашена кислотными или кислотнo-протравными красителями, шелк — кислотными красителями или прямыми красителями для хлопка, хлопок — субстантивными, азидными, сернистыми и кубовыми красителями (в ситцепечатании к ним присоединяются хромирующиеся протравные и основные красители), вискоза и медноаммиачный шелк — теми же красителями, кроме сернистых. Для крашения ацетилцеллюлозы применяют определенную группу азокрасителей и антрахиноновых красителей.

Анализ красителей на смешанных волокнах связан с решением дополнительных задач, за исключением тех случаев, когда уток и основа спрядены из различных волокон и их можно разделить и исследовать в отдельности. Вещества, придающие ткани водонепроницаемость, и другие аппретирующие вещества часто мешают идентификации красителей. Обычно они замедляют течение химических

реакций, применяемых при анализе красителей (например, восстановление азокрасителя гидросульфитом). Поэтому необходимо возможно тщательно удалять аппретирующие вещества с ткани.

При крашении часто применяют смесь красителей или используют продажный краситель, представляющий собой смесь красителей. Иногда крашение производится смесью индивидуальных красителей, специально составленной для получения определенного оттенка. Окраска, полученная с помощью одного индивидуального красителя, может быть «подцвечена» небольшим количеством другого красителя, принадлежащего к тому же или к другому химическому и колористическому классу красителей. Подцветку делают для достижения определенного оттенка или для улучшения яркости и прочности окраски. При крашении шерсти индиго обычно волокно «грунтуют» кампешевым экстрактом или подцвечивают кислотным или кислотнo-протравным красителем. При кипячении с разбавленной соляной кислотой в присутствии кампеша появляется красное окрашивание, переходящее в фиолетовое при прибавлении хлористого олова. Материалы, окрашенные в неровный тон, иногда перекрашивают в коричневый или черный цвет; в некоторых случаях предварительно часть красителя удаляют с волокна.

Следовательно, идентификация красителей на волокне, окрашенном в составной цвет, представляет собой задачу, несколько отличающуюся от задач, стоящих перед исследователем при анализе красителей как таковых. Смесь красителей, принадлежащих к разным химическим классам, удается сравнительно легко проанализировать с помощью специфических реактивов. Например, наличие в смеси двух кислотных красителей — одного азокрасителя, другого — антрахинонового, можно установить по разному отношению к восстановлению и последующему окислению. Если удается полностью или частично десорбировать красители с волокна обработкой водой, слабой щелочью, разбавленной уксусной кислотой или органическими растворителями, то полученный раствор можно исследовать по описанным выше методам. Для выделения кубовых красителей, нанесенных на целлюлозу, окрашенное волокно растворяют в концентрированной серной кислоте и осаждают кубовый краситель, разбавляя этот раствор водой. При этом если ткань была окрашена несколькими красителями, их можно разделить фракционным осаждением. Если крашение было проведено смесью красителей разных типов, их можно разделить экстрагированием подходящим растворителем. Например, индиго можно экстрагировать из выкраски смесью фенола и сольвент-нафта и таким путем выделить его из смеси с кислотным или хромирующимся красителем.

Клейтон предложил в 1937 г. схему идентификации красителей на волокне.<sup>123</sup> Таблицы Клейтона существенно отличаются от таблиц

<sup>123</sup> J. Soc. Dyers Colourists 53, 178 (1937); Bradley; см. также Derett-Smith J. Soc. Dyers Colourists 56, 113 (1940); Redston, Can. Textile J. 55, № 6, 34 (1938).

Грина, хотя они и основаны на таблицах Грина, как основан на них любой анализ красителей. В таблицы Клейтона введены новые и более эффективные реагенты и включены новые красители, открытые после появления работы Грина. Таблицы Клейтона являются лучшей из существующих схем идентификации красителей. Несмотря на то, что они составлены для анализа красителей на волокне, их можно также с успехом применить для исследования красителей как таковых. По методу Клейтона применяются следующие реактивы: 1) разбавленный раствор аммиака (1 мл аммиака уд. веса 0,880 в 100 мл воды); 2) 5%-ный раствор едкого натра; 3) 5%-ный раствор соды; 4) 5%-ный раствор хлористого аммония; 5) 3%-ный раствор перекиси водорода; 6) проявитель для кубовых красителей (раствор 8 г хлористого аммония и 1 г персульфата аммония в 100 мл холодной воды); 7) Формозуль G (20 г Формозуля растворяют в 75 мл горячей воды и разбавляют 75 мл холодной воды и 50 г этиленгликоля); 8) этилендиамин (продажный продукт бесцветен; имеет уд. вес 0,97 и т. кип. 117°; он хорошо растворим в воде и содержит 60—70% основания); 9) Проявитель (1 г персульфата аммония и 0,5 г однозамещенного фосфорнокислого аммония, растворенные в 100 мл воды).

Два первых предварительных испытания состоят: 1) в обычной пробе на десорбцию и 2) в определении отношения образца к Формозулю G и к последующему действию воздуха или 3%-ного раствора перекиси водорода. Опыты по десорбции могут дать непосредственное представление о принадлежности данного красителя к определенному классу по красящим свойствам. Например, если окрашенная шерсть пачкает белое хлопчатобумажное волокно при совместном их кипячении в 5%-ном растворе соды в течение минуты, это свидетельствует о присутствии прямого красителя для хлопка. Этилендиамин является хорошим реагентом для многих красителей, так как продажный этилендиамин представляет собой эффективный растворитель для красителей и обладает сильными основными и восстанавливающими свойствами. При нагревании с этим растворителем до 50—60° или даже при комнатной температуре индигоидные красители превращаются в лейкосоединения. Большинство антрахиноновых красителей незначительно восстанавливается этилендиамином на волокне, но они растворяются в кипящем растворителе как таковые или в виде лейкопроизводных. Принадлежность красителя к определенному колористическому или химическому классу, а иногда и состав индивидуального красителя могут быть при этом определены по окраскам раствора и волокна и по отношению обеих окрасок к последующему действию окислителя. Все окраски и печать кубовыми красителями образуют растворы лейкосоединений при обработке этилендиамином, содержащим немного глюкозы и несколько капель 22%-ного раствора едкого натра. *n*-Бутиламин в сочетании с гидросульфитом также хорошо растворяет кубовые красители и десорбирует их с волокна.<sup>9</sup> Некоторые неолановые краси-

тели и хромовые лаки кислотных протравных азокрасителей с трудом восстанавливаются на волокне Формозулем G даже после предварительного кипячения с 16—30%-ной соляной кислотой. Но при нагревании с этилендиамином комплексные соединения красителей с металлами растворяются, не изменяя окраски, и полученный раствор быстро обесцвечивается при восстановлении небольшим количеством гидросульфита. Азоидные красители экстрагируются этилендиамином, и полученный раствор быстро и необратимо обесцвечивается при добавлении гидросульфита. При использовании этилендиамина для исследования окрашенных образцов шерсти или шелка надо учитывать разрушающее действие основного растворителя на протейновое волокно. Однако при этом красители растворяются значительно быстрее. В то время как большинство субстантивных красителей десорбируется с хлопка и вискозы при обработке кипящим 5%-ным раствором едкого натра в течение одной минуты, светопрочные диоксазиновые синие красители, например Сириусовый супра годубой FFRL, устойчивы к такой обработке. Зато они полностью десорбируются в течение нескольких минут при действии холодного этилендиамина. Для сернистых красителей на хлопке характерно выделение сероводорода (проба с бумажкой, пропитанной уксуснокислым свинцом) при нагревании с хлористым цинком или хлористым оловом в присутствии соляной кислоты и легко протекающее обесцвечивание при кипячении с 3%-ным раствором гипохлорита натрия. Красители типа Индокарбона не обесцвечиваются гипохлоритом и идентифицируются по красноватой окраске раствора, который они образуют в кипящем этилендиамине, превращающейся в черную при разбавлении водопроводной водой, содержащей растворенный кислород. Окраски Сернистым черным дают зеленые растворы в этилендиамине.

Уайттейкер и Уилкок<sup>124</sup> описали систему испытаний для идентификации красителей на волокне, которую они считали пригодной для повседневной работы. Некоторые примеры приводятся ниже. При действии щелочного раствора гидросульфита на окраску Хлорозоловым прочно-оранжевым AGS оттенок переходит в красно-фиолетовый, а при длительной обработке может произойти полное обесцвечивание. Непосредственно нанесенный на волокно краситель можно отличить от проявленного, поместив окрашенную ткань между двумя слоями отбеленного ситца, смочив все три слоя ткани водой и высушив их горячим утюгом. Непосредственно нанесенные на волокно красители пачкают ситец значительно сильнее, чем красители, проявленные на волокне. Черный анилин образует зеленый раствор при обработке окрашенного образца серной кислотой такой концентрации, которая необходима для обугливания волокна, и при последующей обработке холодной водой. Для распознавания азоид-

<sup>124</sup> Whittaker, Wilcock, Dyeing with Coal-tar Dyestuffs, 5th ed., London, 1949.

ных красителей окрашенный материал обрабатывают щелочным раствором гидросульфита в присутствии неокрашенной вискозы и наблюдают флуоресценцию вискозы и полученного экстракта в ультрафиолетовом свете. Многие азодные красители растворимы в хлороформе и других органических растворителях. Окраски основными красителями по танинной протраве становятся очень тусклыми при нагревании окрашенного образца с раствором хлорного железа и последующей промывке вследствие образования сине-черного танната железа. Окраски Ализариновым красным меняют оттенок до каштанового при кипячении с раствором треххлористого титана. При обработке образца, окрашенного Ализариновым красным, концентрированной серной кислотой и последующей осторожной обработке концентрированным раствором едкого натра появляется характерная фиолетовая окраска ализарината натрия. Для окраски искусственного шелка в массу в черный цвет чаще всего применяется сажа. Ее можно идентифицировать по устойчивости к перечисленным выше реагентам. Черные красители для шерсти, прочные к запарке, отличаются тем, что они не разрушаются при двухминутном кипячении окрашенного материала с 2%-ной азотной кислотой. При кипячении образца, окрашенного Кампешевым черным, с разбавленной кислотой получается красное окрашивание, переходящее в фиолетовое под действием аммиака. Индиго дает ярко-желтое пятно с зелеными краями при нанесении на окрашенный материал капли концентрированной азотной кислоты. При осторожном нагревании окрашенного материала в пробирке Индиго можно возогнать с волокна. Красители, диспергированные в ацетилцеллюлозе, отличаются от Солацетовых красителей тем, что они полностью экстрагируются при обработке смесью хлористого метилена и бензола (40 : 60).

Металлы, присутствующие в окрасках или набивках, позволяют судить о природе красителей. Однако металлы могут содержаться не в виде соединений с красителями, а вводиться в процесс крашения для защиты ткани от гниения, придания водонепроницаемости, дезаппретирования и утяжеления ткани. Кроме того, в природных волокнах содержатся небольшие количества минеральных веществ, которые могут остаться и в отделанных тканях. Металлы открывают и определяют в волокнах после озоления испытуемого образца в платиновом тигле. При исследовании маленьких проб с успехом применяются капельные пробы и микроопределения с помощью органических реактивов.

Клейтон<sup>125</sup> подробно описал методику открытия металлов в волокнах, красителях и пигментах. Так как хромирующиеся красители широко применяются для крашения шерсти, то после идентификации хрома в окрашенной шерсти остается еще широкое поле деятельности для распознавания природы красителя. За исключением окрасок

минеральным хаки и субстантивными красителями, подвергающимися последующей обработке бихроматом калия или трехфтористым хромом, в окрашенных хлопчатобумажных тканях хром обычно не содержится; он содержится только в набивках. В тех случаях, когда хром обнаруживается в набивке на хлопке или на вискозе, краситель должен принадлежать к немногочисленной группе кислотных протравных красителей, пригодных для применения в присутствии хромовых солей, например фтористого или уксуснокислого хрома. Если в черной окраске хлопчатобумажного волокна обнаружены медь и хром, это указывает на присутствие черного анилина. Присутствие алюминия и кальция в ярко-красных окрасках или набивках указывает на присутствие Ализарина красного.

Экстракт после обработки окрашенного материала можно использовать для определения спектра поглощения света. В некоторых случаях полезные указания дает флуоресценция в ультрафиолетовом свете, например на присутствие производных β-нафтола и тиазола.<sup>126</sup>

Меха обычно окрашивают, окисляя *п*-фенилендиамин, *п*-аминофенол или *о*-аминофенол на волокне. Наибольшее значение имеет первый из них, широко применяющийся для получения черных окрасок. Окрашенный мех может вызывать дерматиты. Кокс<sup>127</sup> исследовал меховые красители с этой точки зрения. Цветные реакции промежуточных продуктов и красителей для меха описаны Шульце.<sup>128</sup>

**Анализ органических пигментов.**<sup>129</sup> Для этой цели можно применить общую схему анализа красителей в субстанции с изменениями, необходимыми в связи с нерастворимостью пигментов в воде. Главными классами органических пигментов являются: нитросоединения; азодные соединения, лаки кислотных, основных и протравных красителей, кубовые красители; фталоцианины. Их идентифицируют, как показано в табл. III. Кислотные красители экстрагируют из лаков кипячением с раствором карбоната натрия, а основные красители — кипячением с раствором едкого натра, насыщенным солью. Полученный раствор подкисляют уксусной или муравьиной кислотой и краситель переносят на шерсть. Лаки протравных красителей, например Ализарина, обычно разлагают кипячением с раствором едкого натра и, подкисляя раствор, выделяют протравной краситель. Лаки из марены также можно разложить кипячением с 6 н. соляной кислотой.<sup>130</sup>

Обычные пигменты известного строения (часть из них приведена в таблице) удается идентифицировать по внешнему виду в сухом состоянии и после смачивания серной кислотой как в днев-

<sup>126</sup> Fierz-David, J. Soc. Dyers Colourists 45, 133 (1929).

<sup>127</sup> Analyst 54, 694 (1929); 58, 738, 743 (1933); 59, 3 (1934).

<sup>128</sup> Mitt. Textilforsch.-Anstalt Krefeld, 9, 27 (1933); см. также Griebel, Weiss, Z. Untersuch. Lebensm. 67, 86 (1934).

<sup>129</sup> Green, J. Oil and Color Chemists' Assoc. 11, 38 (1928).

<sup>130</sup> Bainbridge, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 25, 956 (1942).

<sup>125</sup> J. Soc. Dyers Colourists 53, 380 (1937).

ном, так и в ультрафиолетовом свете; однако такие определения затрудняются наличием посторонних примесей.<sup>131</sup> Для разделения смеси сажи с Черным анилином последний выделяют в виде коричневого продукта окисления, образующегося при обработке азотной кислотой.<sup>132</sup>

### КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ

Для количественного определения красителей можно применить следующие три метода: 1) химический анализ, 2) колориметрическое определение и 3) исследование красящих свойств («метод пробных выкрасок»).

**Химический анализ.** Количественное определение красителя методом химического анализа возможно тогда, когда известно его строение и когда в молекуле красителя имеются реакционноспособные группы, количественно восстанавливающиеся, окисляющиеся или вступающие в другие химические реакции. Наиболее широко применяется метод восстановления треххлористым титаном.<sup>133</sup> Титрование можно производить непосредственно раствором этого восстановителя, или краситель можно восстановить избытком восстановителя, а затем оттитровать этот избыток. Раствор треххлористого титана готовят кипячением в течение 1 минуты 50 мл продажного 20%-ного раствора его со 100 мл концентрированной соляной кислоты, охлаждением и доведением объема до 2 л в склянке, предназначенной для хранения раствора и соединенной с бюреткой и генератором водорода. Последний присоединяют так, чтобы водород вытеснял воздух во всем приборе и раствор в бюретке и склянке находился в атмосфере водорода. Надо избегать действия прямого солнечного света на раствор треххлористого титана, так как он подвержен фотохимическому окислению с образованием четыреххлористого титана. Все же незначительного разложения раствора избежать не удается. Поэтому титр раствора треххлористого титана надо устанавливать непосредственно перед применением раствора. Его устанавливают по стандартному раствору железоаммонийных квасцов с роданистым аммонием (или Метиленовым голубым в присутствии салициловой кислоты) в качестве индикатора. Установлено, что сульфат трехвалентного титана имеет некоторые преимущества перед треххлористым титаном.<sup>134</sup> Нитросоединения можно количественно определить только косвенным путем, в то время как некоторые азокрасители (например, желтые) лучше

анализировать этим способом. При кипячении пробы красителя с избытком восстановителя в течение 10 минут в токе углекислого газа происходит полное восстановление, и для определения избытка треххлористого титана раствор охлаждают и титруют раствором железоаммонийных квасцов. Азокрасители, не осаждающиеся соляной кислотой, можно анализировать прямым титрованием, причем сам краситель служит индикатором. Многие азокрасители выпадают в осадок при действии соляной кислоты. Их содержание также можно определять прямым титрованием, но только в присутствии сегнетовой соли. Нитрозосоединения и хиноны, растворимые в воде, спирте, уксусной кислоте и других смешивающихся с водой растворителях, можно непосредственно титровать раствором треххлористого титана. Кислотные и основные красители (например, Сафранин, Метиленовый голубой, Малахитовый зеленый, Фуксин, Родамин, Галлени, Кислотный фуксин), образующие бесцветные или бледно-желтые лейкосоединения, можно титровать непосредственно. В некоторых случаях полезно прибавлять спирт для предотвращения появления мути в процессе титрования (например, при анализе Эозина А и Родамина). Индиго и другие индигоидные красители можно определять количественно, нагревая их с концентрированной серной кислотой для сульфирования и титруя водный раствор сульфокислоты в присутствии виннокислого натрия. При кипячении Ализарина в спиртовом растворе с избытком треххлористого титана в присутствии сегнетовой соли, образуется интенсивное сине-зеленое окрашивание; эта окраска, очевидно, связана с восстановлением Ализарина до 1,2-диокси-9-антранола, который дает сине-зеленое комплексное соединение с треххлористым титаном. Окраска исчезает после того, как избыток соли трехвалентного титана оттитрован раствором железоаммонийных квасцов. Таким образом можно определить этот избыток треххлористого титана (сверх количества, эквивалентного четырем атомам водорода, необходимым для восстановления Ализарина). Таким же способом можно количественно определять Ализарин S, Антрапурпурин и Флавопурпурин, но в случае β-нитроализарина (Ализариновый оранжевый) восстановление останавливается на стадии образования аминализарина.<sup>135</sup>

В 1888 г. Роусон предложил метод количественного определения кислотного красителя Нафтолового желтого S титрованием его раствором основного красителя — Нильского голубого, основанный на образовании нерастворимого комплекса из этих двух красителей. Вслед за ним другие исследователи изучали взаимное осаждение кислотных и основных красителей. Броун и Иордан<sup>135</sup> работали с 0,2%-ными растворами красителей и отмечали конец титрования по появлению в пятне на фильтровальной бумаге (в вытеке) ореола, окрашенного в цвет осаждающего раствора. Этим способом они

<sup>131</sup> Barker, Walker, J. Oil and Color Chemists' Assoc. 23, 19 (1940).

<sup>132</sup> Anon, Farben Ztg. 47, 189 (1942).

<sup>133</sup> Knecht, Hibbert, New Reduction Methods in Volumetric Analysis. 2nd ed., London, 1925.

<sup>134</sup> Callan, Henderson, J. Soc. Chem. Ind. 41, 158 (1922); Шапошников, Гейзер (Анилинокрасочная промышленность, 3, 445, 1933) считают, что метод восстановления треххлористым титаном непригоден и неудобен для количественного анализа азокрасителей.

<sup>135</sup> J. Soc. Dyers Colourists 39, 203 (1923). В этой статье приведен обзор предыдущих работ; см. также Ruggli, Fischli, Helv. chim. Acta 7, 507 (1923).



определили Аурамин О, Сафранин \* и Фуксин \* с помощью раствора Индигокармина, Ярко-зеленый \* и Малахитовый зеленый \* — с помощью растворов Оранжевого II или Эозина, Метилловый фиолетовый — с помощью Нафтола желтого S, Метиленовый голубой \* — с помощью Кристаллического алого и Виктория голубой — с помощью Гартазина. При титровании красителей, отмеченных звездочкой, необходимо прибавлять дубильную кислоту и уксуснокислый натрий. Для определения катионидных и анионидных моющих средств применяли титрование растворами красителей, окрашенные ионы которых несли заряды с противоположным знаком. Титрование проводилось в присутствии несмешивающегося растворителя для извлечения комплекса краситель — моющее средство. Тот же способ, но в обратном порядке, может быть применен для определения основных, кислотных и прямых красителей.<sup>136</sup>

Основные красители можно определять осаждением из кислого раствора посредством фосфорновольфрамовой или кремневольфрамовой кислот и последующим прокаливанием осадка.<sup>137</sup>

Красители с атомами азота, серы или галонда в молекуле можно количественно определять по содержанию этих элементов при условии, что они не содержатся в примесях, сопутствующих красителю. Определение азота используется для установления количества азоидного красителя на волокне. Методы количественного определения индиго, компонент ледяного крашения, кубовых красителей в растворимом состоянии и других красителей с помощью специальных методов описаны в соответствующих местах этой книги.

**Колориметрия.** Колориметрическое определение красителей, вообще говоря, проще и требует меньше времени, чем химический анализ, и поэтому оно очень широко применяется. Кривая поглощения света полностью характеризует цвет красителя в единицах длины волн и интенсивность окраски.<sup>138</sup> На практике применяются колориметры, в которых окраска испытуемых растворов сравнивается с окраской стандартного раствора этого же красителя. Эти

два раствора помещают в две кюветы, установленные рядом. Свет проходит через кюветы и освещает две половины поля окуляра. Можно пользоваться белым светом, но для достижения более точных результатов, особенно при работе со слабо окрашенными растворами, применяют свет с узким интервалом длин волн (полученный с помощью окрашенных светофильтров), соответствующим полосе поглощения света данным красителем. Освещенность обеих половин поля окуляра уравнивают, изменяя толщины слоев растворов красителя с помощью подвижного стержня, погружающегося в кювету. При равномерной освещенности всего поля окуляра концентрации растворов обратно пропорциональны толщине слоев растворов при условии, что раствор данного красителя подчиняется закону Бееера (молярный коэффициент экстинкции не зависит от концентрации раствора).<sup>139</sup> Вместо того, чтобы применять два раствора (с неизвестной концентрацией и стандартного), можно регулировать свет, проходящий через испытуемый раствор, в поле окуляра с помощью оптической системы, изменяющей интенсивность светового потока. В колориметре Лейтца испытуемый раствор наблюдают через фильтры и регулируют освещенность, сравнивая со стандартным нейтральным серым раствором. Эти методы позволяют обходиться без стандартного красителя. Вместо визуального определения и регулирования интенсивности света, можно применять фотоэлектрическую аппаратуру.<sup>140, 141</sup>

Колориметрические методы определения красителей в красильных ваннах недавно рассмотрены Веккерстаффом.<sup>6</sup> При работе с водорастворимыми красителями необходимо обеспечить одинаковую степень агрегации красителя в двух сравниваемых растворах. Для того чтобы сохранить молекулярно дисперсное состояние красителя в растворе, прибавляют пиридин, спирт или продукт конденсации окиси полиэтилена. Сравнимые растворы должны также иметь одинаковые рН, что достигается, например, прибавлением уксусной кислоты или аммиака. Кубовые красители можно определить одним из следующих двух способов: 1) в виде лейкорастворов, стабилизированных прибавлением спирта, целлозольва или полигликоля, при соблюдении мер предосторожности, исключающих возможность окисления; 2) извлечением красителя из водной красильной ванны кипящим *o*-хлорфенолом в присутствии перекиси водорода в тех случаях, когда требуется окислить краситель. Раствор в *o*-хлорфеноле охлаждают, разбавляют до определенного объема и колориметрически определяют содержание красителя.

<sup>136</sup> Ватт и сотр., J. Soc. Chem. Ind. 67, 45 (1948). В соответствии с литературными источниками, указанными в ссылке 6, титрование красителей Фиксанолом применялось в технике для определения концентрации красильных ванн для окраски анодированного алюминия.

<sup>137</sup> Козлов, ЖПХ, 9, 558 (1936); Payne, J. Soc. Dyers Colourists 50, 320 (1934).

<sup>138</sup> См. гл. VII. Стандартные кривые поглощения света чистыми образцами многих важнейших продажных красителей были определены Бюро Стандартов США; Gibson и сотр., Sci. Papers Bur. Standards № 440, 18, 121 (1922); Appel, Brode, Ind. Eng. Chem. 16, 797 (1924); Appel, Brode, Welch, Ind. Eng. Chem. 18, 627 (1926); Brode, Ind. Eng. Chem. 18, 708 (1926). В этих статьях описаны методы спектрофотометрического определения красителей, качественного определения примесей, а для некоторых красителей и количественное определение загрязнений. См. также: Davidson, Godlove, Am. Dyestuff Repr. 39, 628 (1950); Mellon, Analytical Absorption Spectroscopy, New York, 1950.

<sup>139</sup> См. гл. VIII и Segal, Compt. rend. 228, 204 (1949).

<sup>140</sup> Описание колориметров см. F. D. и C. T. Snell, Colorimetric Methods of Analysis 3th ed., т. I, New York, 1948; см. также Giles, J. Soc. Dyers Colourists 66, 615 (1950).

<sup>141</sup> Сравнительную характеристику этих приборов с точки зрения их пригодности для определения концентрации растворов красителей см. Davies, Giles, Vickerstaff, J. Soc. Dyers Colourists 63, 80 (1947); см. также Vickerstaff, The Physical Chemistry of Dyeing, London, 1950.



Третий и худший метод состоит в растворении суспензии окисленного красителя в концентрированной серной кислоте и использовании этого раствора для колориметрического определения. Виккер-стафф изучал также возможность колориметрического определения красителей на окрашенной пряже или ткани. Измерение спектров отражения, даже с помощью самозаписывающего спектрофотометра Гарди, дает очень неточные результаты. Более точные результаты получаются при экстрагировании красителя с волокна подходящим растворителем и последующем колориметрировании полученного раствора.

**Опытное крашение.** Оттенок и концентрацию красителя можно практически определить методом опытного крашения, применяя тот вид волокна или волокон, для которых предназначен краситель, и соблюдая условия крашения, апробированные заводской практикой.<sup>109</sup> Крашение проводится в маленьких стаканчиках или, лучше, в специальных сосудах конической формы из фарфора или нержавеющей стали, емкостью около 500 мл. Сосуды для крашения помещают рядом в водяной бане, закрывают крышками с отверстиями и заполняют баню раствором хлористого кальция или азотнокислого натрия, с тем чтобы температура бани можно было поднять до 125° и тем самым обеспечить интенсивное кипение красильной ванны, когда это необходимо. Для крашения берут навеску волокна от 1 до 10 г в виде мотков пряжи или кусочков ткани и двадцатикратное количество раствора красителя. Так как при опытном крашении применяются очень малые количества красителей и реагентов, обычно предварительно готовят их водные растворы нужной концентрации и затем отмеривают необходимые количества этих растворов пипеткой. При проведении опытного крашения для отжима материала на разных стадиях процесса крашения, проявления и мыловки пользуются настольным прессом такого же типа, который применяется при домашней стирке. Обычно, по мере возможности, крашение проводят в условиях, наиболее близких к производственным условиям крашения; несмотря на это, результаты опытного крашения в лаборатории сильно отличаются от результатов крашения в большом масштабе. Использование результатов опытного крашения для подбора условий крашения в производственном масштабе возможно только после опытной проверки.<sup>142</sup> Для изучения пригодности данных красителей для крашения определенных сортов ткани удобно пользоваться небольшими плюсовками и джиггерами. Однако получающиеся при этом результаты тоже не вполне сравнимы с результатами, получающимися на больших производственных аппаратах.

<sup>142</sup> Опытное крашение было облегчено изобретением прибора Мариев, в котором можно проводить крашение текстильных материалов всех типов, а также мокрые обработки, соблюдая воспроизводимые условия; Mariev and ICI, англ. пат. 624054.

Перед крашением проверяют растворимость красителя, причем нерастворимые частицы, могущие вызвать неровное крашение, легко обнаруживаются при нанесении раствора на фильтровальную бумагу. Субстантивную окраску красителя качественно определяется крашением в насыщенном цвете (например 2%) в обычных условиях и определением содержания красителя в остаточной ванне колориметрическим методом или повторным крашением в ней после измерения ее объема с применением соответствующего ему количества пряжи или ткани. Окраска, достигнутая при крашении из остаточной ванны, сравнивается затем с окрасками, полученными при первоначальном крашении растворами с известными концентрациями красителя.

**Определение ровноты крашения.** Способность красителя равномерно окрашивать весь волокнистый материал зависит от его выбираемости и способности к миграции, не говоря о таких факторах, как предварительная обработка волокна и применение правильно подобранных условий крашения. Выбираемостью называется скорость абсорбции или процентное отношение красителя, абсорбированного волокном за определенный промежуток времени в данных условиях крашения, к общему содержанию красителя в исходной красильной ванне. Миграция красителя от более интенсивно окрашенных мест волокнистого материала к менее интенсивно окрашенным является характерным свойством, зависящим от химического строения красителя. Способность к миграции имеет большое значение для ровноты крашения, так как в ряде технических процессов (например, окраска в копсах и на шпулях в красильных аппаратах пакочной системы) невозможно избежать более интенсивного окрашивания части материала в начальных стадиях процесса. Ровнота окраски зависит от одного из двух следующих свойств красителя: он может очень хорошо растворяться и быстро окрашивать волокно; из мест, более интенсивно окрашенных в начальной стадии процесса, краситель вновь переходит в раствор и в конце концов окраска выравнивается. Краситель может также медленно переходить на волокно, и таким образом непрерывно равномерно окрашивать материал; насыщенная окраска достигается постепенно и равномерно по всему окрашиваемому материалу. Среди простых, применяющихся на практике испытаний эгализационной способности красителей надо отметить следующие.<sup>143</sup>

<sup>143</sup> Графическое изображение красящих свойств кислотных красителей для шерсти в виде кривых выбора и кривых миграции приведено в работах: Ris, Stocker, Thommen, J. Soc. Dyers Colourists 64, 297 (1948); Leopold и сопр., Textile Research J. 19, 638 (1949). Комитет общества красильщиков и колористов (Society of Dyers and Colourists) недавно рекомендовал пять испытаний для определения наиболее благоприятных условий применения кислотного красителя для крашения шерсти, обеспечивающих максимальное выравнивание, и для измерения способности красителя мигрировать в красильной ванне с одной части окрашенного материала на другую. J. Soc. Dyers Colourists 66, 213 (1950).

1. Моток пряжи или узкую полоску ткани разрезают на две части и одну половину материала погружают в раствор красителя (красильную ванну). После пятиминутного крашения в условиях, рекомендованных для данного красителя, вторую половину материала также вводят в красильную ванну и продолжают крашение еще 15 минут. Чем меньше разница между окрасками обоих кусков материала, тем лучше эгализационная способность красителя. Другой прием состоит в том, что материал оставляют в красильной ванне до тех пор, пока окраски обеих половинок материала не станут одинаковыми, и отмечают необходимую для этого продолжительность крашения. При «одноминутной пробе на выравнивание» Боултона и Мортон для кубовых красителей на вискозе (см. гл. XXX) второй моток пряжи вводят в красильную ванну через 1 минуту после внесения первого и крашение продолжают 5, 20, 40, 60 и 80 минут. Затем сопоставляют расхождение между интенсивностями окрасок первого и второго мотков и фиксируют их в качестве «коэффициента выравнивания».

2. Маленькие кусочки ткани последовательно вносят в красильную ванну через определенные, одинаковые и короткие промежутки времени до полного выбирания красителя. Таким путем легко наблюдать за скоростью абсорбции красителя и истощением ванны. Отсутствие колебаний в оттенках окраски свидетельствует о совместности красителей в смесях.

3. Скорость крашения можно измерить количественно и изобразить ее в виде кривой зависимости количества выбранного из ванны красителя (в процентах) от продолжительности крашения. Для этого через определенные промежутки времени в течение 1 часа (обычная продолжительность крашения) определяют концентрацию красителя в растворе или количество красителя на волокне. Таким же способом можно измерять влияние солей (для прямых красителей для хлопка) и других добавок к красильной ванне на скорость выбирания.<sup>144</sup> Наиболее быстро окрашивающие красители часто обладают наилучшими эгализационными свойствами, но все же эгализационную способность всегда следует определять непосредственно.

4. Кусок толстой плотной ткани красят в обычных условиях и разрезают пополам. Проникновение красителя во внутренние слои ткани исследуют затем визуально и под микроскопом.

«Дайометр» представляет собой прибор, позволяющий непрерывно фотометрически измерять концентрацию красильной ванны во время процесса крашения.<sup>145</sup> При этом можно точно регулировать температуру, циркуляцию красильного раствора и движение

окрашиваемого материала. Этот прибор можно использовать для изучения любой реакции, при которой происходит изменение окраски жидкой фазы, например скорости восстановления кубовых красильных ванн.

Количественная оценка прочности окрасок описана в гл. VI.

**Испытания пигментов.** Испытание пигмента<sup>121, 146, 147</sup> включает следующие определения: 1) красящей силы — смешением с белым пигментом (обычно с окисью цинка) и связующим маслом и сравнением оттенка с типовым образцом; 2) кроющей способности или укрывистости, характеризующей способность краски, приготовленной из данного пигмента, покрыть определенную поверхность; 3) маслоемкости, определяемой количеством масла, необходимого для превращения сухого пигмента в густую пасту; 4) способности к миграции после того, как паста пигмента в льняном масле помещается на фильтровальную бумагу; можно проводить также и другие определения миграции, применяя, например, в качестве связующего вещества воду или лак; 5) прочности или долговечности краски, политуры или лака из данного пигмента. Физические свойства пигмента: мягкость, тонина, текстура (величина частиц и способность к диспергации при растирании со связующим веществом) тщательно изучаются, так как они в значительной мере определяют практическую пригодность пигмента. Определяется содержание влаги и растворимых в воде веществ, так как они не являются красящими веществами и оказывают определенное влияние на свойства пигмента.

<sup>146</sup> Heaton, *Outlines of Paint Technology*, 3th ed., London, 1947.

<sup>147</sup> Gardner, *Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors*, 9th ed., Institute of Paint and Varnish Research, Washington, 1939.

<sup>144</sup> Комитет общества красильщиков и колористов обследовал свойства прямых красителей для хлопка, проверил методы испытаний с тем, чтобы изучить миграцию или эгализационную способность и контролировать содержание солей. *J. Soc. Dyers Colourists* 62, 280 (1946); 64, 145 (1948).

<sup>145</sup> Royer и сопр. *Textile Research J.* 16, 616 (1946); 17, 447 (1947).

## ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Агальцов 1237  
 Адамс 163, 168, 172, 240, 248, 379,  
 405, 435, 1315, 1514  
 Айди 162  
 Аккерман 1400  
 Александер 1482  
 Алексеев 374  
 Алиос 837  
 Аллен 80, 95, 128, 132, 171, 176, 179,  
 191, 195, 196, 206, 710, 748, 974,  
 1099, 1100, 1180, 1463  
 Альберт 867, 869  
 Альбрехт 1190  
 Амнантов 1219  
 Андриос 241  
 Анжели 263  
 Анспон 152  
 Армстронг 375  
 Ариадт 385  
 Аронович 1144  
 Асертон 1272  
 Аткинсон 259
- Бабкок 1329  
 Бадлар 1100  
 Бадер 25, 1197  
 Байер 20—22, 27, 29, 376, 809, 1153,  
 1155, 1156, 1192  
 Байерс 134  
 Балли 22, 23, 913, 960, 1098, 1100,  
 1106, 1119, 1120  
 Бальсон 807  
 Бамбергер 70, 254, 273, 497  
 Банкрофт 939, 1400  
 Барди 19  
 Барн 379, 435  
 Барлтроп 1367  
 Барр 794  
 Барроу 625  
 Батнагар 1394  
 Баум 20, 542  
 Бахманн 259  
 Бедвар 911  
 Беззубец 966  
 Бейер 840  
 Бейлис 443  
 Бейльштейн 1319
- Бек 121, 162  
 Бекер 1504  
 Беккер 1489  
 Белл 163, 179, 195  
 Бен 778  
 Бенда 865, 866  
 Бендер 714, 715, 851, 852, 866, 867  
 Бёнигер 23, 546, 642, 649, 1233  
 Беннетт 163, 1107  
 Бергстром 103  
 Берд 869  
 Берлинер 26  
 Бернасconi 1239, 1257, 1263  
 Беритсен 861, 871, 907, 908, 1251  
 Бертшманн 23, 1230  
 Берхельманн 980  
 Берцелиус 17  
 Беттигер 21, 566  
 Бибер 73  
 Бибишев 552  
 Бивен 277  
 Бигелейзен 420  
 Бигелов 86, 152, 943  
 Билик 1507  
 Бин 767  
 Биндшеллер 814  
 Бинц 1254  
 Бир 239  
 Бич 629, 630  
 Блатт 137  
 Блейсделл 1397, 1402  
 Блинов 1424  
 Блюмбергер 498, 513  
 Бобровский 1219  
 Богерт 204, 707, 710  
 Бодмер 837  
 Бойль 609  
 Болис 1388  
 Болотина 1217  
 Бон 22—24, 579, 601, 913, 947, 956,  
 987, 1068, 1077, 1130, 1151  
 Бор 357  
 Боргман 594  
 Ботс 1231  
 Боудтон 1450  
 Бранч 496  
 Брасс 363
- Брауде 441, 446  
 Браун 248, 278, 1511  
 Браунинг 866  
 Брезен 88, 259  
 Брегоньер 21, 1212  
 Бристер 1393  
 Броде 503, 512, 515—517, 626, 1459  
 Брокман 489, 917, 1491, 1492  
 Броун 1375, 1531  
 Брукер 381, 394, 403, 404, 410, 416,  
 428, 430, 432, 433, 437, 442, 447,  
 1305, 1307, 1319, 1322, 1324, 1326,  
 1342, 1344, 1346, 1354—56, 1374,  
 1466, 1472  
 Брукс 1459  
 Брунк 941  
 Бруннер 500, 709, 710  
 Брэдли 745, 995, 996, 1074, 1103,  
 1120, 1474  
 Брюстер 150  
 Бурмистров С. И. 255  
 Бурмистров С. Ф. 462  
 Бурхард 775  
 Бухерер 101, 102  
 Буш 814  
 Бхадури 1394  
 Бэддли 25  
 Бэйли 247  
 Бэмфорд 1414  
 Бюлер 173
- Вааль 21, 715  
 Вагнер 109  
 Вазер 113  
 Вайдиа 1399  
 Вайнгертнер 1515  
 Валкер 676  
 Валлворк 768  
 Валько 633, 1441, 1442, 1459  
 Вальтер 21, 713, 714  
 Ван Аллан, 206, 748  
 Ван-дер-Майлен 528  
 Ван Дормель 1342  
 Ван Дорп 1306, 1310  
 Ваннер 475  
 Вард 42  
 Ватсон 377  
 Вейде 1278  
 Вейнанд 962  
 Вейнберг 23, 564, 711, 808, 909, 1221,  
 1227, 1231, 1257, 1268  
 Вейс 1257, 1414  
 Вейтц 1493  
 Венкатараман 3, 911  
 Верган 19, 807  
 Вернер 620  
 Вертхейм 204, 235  
 Верховская 1247  
 Весельский 486
- Вестон 69  
 Весче 1523  
 Видаль 1213, 1243, 1244, 1251  
 Видмер 952  
 Виккерстафф 368, 1480, 1533, 1534  
 Виланд 1497  
 Виллигер 809  
 Вильке 1138  
 Вильсон 124, 128, 623, 624  
 Вильштеттер 20, 890, 891, 1367  
 Вильямс Г. 877, 1306, 1308  
 Винкельмюллер 259, 267  
 Винтерштейн 59, 1494, 1496, 1497  
 Винэ 1493  
 Вирт 635  
 Витт 283, 374, 392, 536, 549, 871, 1515  
 Виттум 1375  
 Вицигер 377, 393  
 Влине 183  
 Вольф 22, 1115  
 Вольфрам 1094  
 Вольхин 747  
 Воонг 103  
 Ворожцов Н. Н. 4, 68, 74, 98, 102,  
 140, 197, 250, 552, 1395  
 Ворожцов Н. Н. мл. 135  
 Воронцов 201  
 Вортманн 22, 1013  
 Вулвард 164, 171  
 Вулдридж 42  
 Вульф 17  
 Вюрц 20  
 Вюрцлер 1179
- Гааз 23, 1259  
 Габер 152  
 Габриэль 170, 1372  
 Галлер 1315, 1389, 1397, 1502  
 Гамильтон 239  
 Гамметта 255  
 Ганс 574  
 Гансон 501, 1504  
 Гантер 272  
 Ганч 262, 273, 274, 376, 387  
 Гарднер 952  
 Гарнер 1508  
 де ля Гарп 93, 897  
 Гарриис 25  
 Гаттерман 214, 1249  
 Гауэрке 97  
 Гебгард 1388, 1395  
 Гедвилль 1427  
 Гейер 939  
 Гейзер 1530  
 Гейманн 22, 910, 1160  
 Гейтлер-Лондон 384, 385  
 Гендлер 498, 627  
 Генеси 1161  
 Георгиу 1393

Германн 817, 819  
 Герц 23, 25, 1231, 1257, 1259  
 Герцберг 24, 649, 962  
 Герцог 995  
 Герцфельд 442  
 Гессе 1489, 1493  
 Гетерингтон 487  
 Гиббс 24, 169  
 Гик 1424  
 Гильман 73, 166  
 Гильо 411  
 Гильям 405  
 Гинзберг 82  
 Гинзбург О. Ф. 705  
 Гиншельвуд 69, 102  
 Гиринг 1269, 1270, 1272  
 Гирш 137  
 Глутц 273  
 Гнейм 591, 806, 858, 1231, 1264  
 Говард 953  
 Гойер 1498, 1499  
 Голлидей 21  
 Гомолка 809, 820, 1306  
 Гор 490  
 Гордонов 132  
 Гоуд 1504  
 Гофманн 17, 19, 22, 41, 259, 451, 580,  
 642, 644, 807, 808, 1176, 1306  
 Граевская 1218  
 Гранди, 1508  
 Граче 1362  
 Грачев И. В. 254, 255, 263, 462  
 Гребе 20, 22, 374, 807, 936, 941, 955,  
 956, 1120  
 Гревиль-Вильямс 19, 1305  
 Грейне 901, 1361  
 Гренинг 150  
 Гримон 943  
 Грин А. Г. 20, 21, 25, 42, 277, 666,  
 708, 709, 712, 713, 715, 724—727,  
 889—891, 1515, 1516, 1526  
 Грисс 19, 20, 250, 535, 536, 539, 583  
 Гриффитс 515, 1456  
 Гроб 1191  
 Гротгусс 1387  
 Грэхэм 1448  
 Грюн 25, 26  
 Гудбир 1413  
 Гуторко 140  
 Гюнтер 653

Даймлер 642, 644  
 Дамшродер 260  
 Дезан 275, 1399  
 Дей 155  
 Дейне 1009, 1014  
 Дель 19  
 Де ля Гарп см. Гарп  
 Ден 823

Деррит-Смит 995  
 Дженкинс 248  
 Джик 997, 998, 1475  
 Джильберт 1479—1481  
 Джильс 638  
 Джонс 384, 418, 419, 493, 1239, 1249,  
 1251, 1254

Джонсон 86, 97, 171  
 Дикки 128, 134, 185, 250  
 Дильгей 377  
 Димрот 912, 953  
 Динабург М. С. 241, 695  
 Диннер 516  
 Дипольдер 121  
 Дисбах 1168, 1278  
 Доу (химическая компания) 135  
 Доудел 440  
 Дреджер 1313  
 Дрейк 101  
 Дрешер 1278  
 Дрю 623, 625, 627—631, 633, 636  
 Дунворс 1218  
 Дутта 1194  
 Дьюар 1414  
 Дэвис 24, 1109  
 Дэкин 139  
 Дэл 885  
 Дэндридж 26, 1278  
 Дэни 1512

Егер 1239

Жейром 1437  
 Жийо 1389  
 Жиле 1389  
 Жирар 19

Завельский 272, 747  
 Занкин 1012  
 Зандмейер 22, 805, 815, 817, 827,  
 829, 836, 1170—72

Зауер 244  
 Зейде 103  
 Зейдель 647  
 Зибер 911  
 Зинин 19  
 Зоммер 763  
 Зон 740  
 Зумпгер 1170

Ивамото 812  
 Иванова 1237  
 Иенсен 1502, 1504, 1505, 1510  
 Излер 22, 1026—28, 1119, 1275  
 Измайльский 394, 407

Израэль 23  
 Иллукевич 133  
 Илфорд 1312  
 Ильинский 70, 79, 116, 143, 937, 938,  
 1012  
 Иммерхайзер 843  
 Инглис 244  
 Ингольд 385  
 Индовина 263  
 Иордан 1531  
 Иоренн 1100  
 Иоффе И. С. 74, 77, 141, 490, 836,  
 1475  
 Иоши 1418

Кайссер 19  
 Калита 1475  
 Калишер 22, 1213, 1230, 1268  
 Калле 27, 278, 281, 282  
 Кальб 25, 1197, 1198  
 Кальвин 382, 397—400, 403, 404, 419,  
 420, 425, 496, 623, 624  
 Кальтвассер 22  
 Камлер 420  
 Камм 152, 168  
 Кан 595, 643, 675, 851, 853  
 Канарин 1367  
 Кандерна 1399  
 Капур 1394  
 Кардос 1360, 1361  
 Карлаш 197  
 Каро 19, 20, 453, 541, 542, 805, 808,  
 825, 885, 907, 936  
 Карозерс 309  
 Каррер 467, 1490, 1496, 1497  
 Карр-Прайс 1514  
 Касселла 27, 29  
 Кауфлер 1265  
 Кауфманн 1306, 1313  
 Качер 1026, 1028, 1275  
 Каша 1391  
 Квейль 248  
 Кегель 878  
 Кегль 915  
 Кейс 1322  
 Кекконен 1475  
 Кекуле 17, 20, 1283  
 Келер 20, 21, 535, 815  
 Келлер 1253  
 Кельш 172, 260  
 Кендалл 1316, 1320, 1342, 1346, 1348,  
 1354  
 Кендэлл 691  
 Кениг 23, 25, 1306, 1313—15, 1331,  
 1334, 1339  
 Кенигер 635  
 Кеньон 1435, 1436  
 Керманн 871, 876, 879, 886, 909

Кермес 953  
 Керн 21, 805, 808, 825, 1162  
 Керролл 1307, 1355  
 Кехлин 897  
 Кинле 528  
 Киприянов 139, 431, 1324, 1326, 1332  
 Кирзлер 276, 747, 1076  
 Клавель 726  
 Клар 438  
 Кларк 88, 92, 93, 140, 162, 168, 248,  
 259, 1315  
 Клауэнус 646  
 Клегг 523, 1478, 1480, 1508, 1511  
 Клейтон 1515, 1525—1527  
 Клемменсен 137  
 Клессон 1490  
 Клиббенс 173, 1418  
 Клингстед 380  
 Клотц 1433  
 Кневенатель 253  
 Кнехт 504, 536  
 Кноп 1523  
 Ковнер 439  
 Коген 168  
 Козлов 70, 79, 813, 1339, 1532  
 Кокс 1529  
 Колемен 105, 163, 689  
 Колен 936  
 Кольбе 19  
 Кольмен 152  
 Кольте 23  
 Кольтоф 841  
 Конант 217, 248, 462, 463  
 Кондо 1493  
 Конниш 1226  
 Коннор 163  
 Концетти 837  
 Копп 1120  
 Корелл 25  
 Кореллин 1305  
 Корнблюм 259  
 Корнер 869  
 Корсон 217  
 Костанецкий 375, 1452  
 Коудри 102  
 Коульсон 384, 419, 473  
 Кох 936  
 Крекелер 22, 592  
 Кренцлейн 25, 26, 901, 1009, 1094,  
 1096  
 Крессманн 171  
 Кржикала 1467  
 Крицкий 244, 747  
 Кришнан 417  
 Кросс 277  
 Круассан 21, 1212  
 Крубегер 42  
 Кубота 1246  
 Кузель 913

Кузнецов 1237  
 Кук 59, 493  
 Кулев 98  
 Куликов 1261  
 Кульгев 171  
 Кун 401, 403, 444, 497, 1157, 1158, 1496  
 Кунц 1086, 1095, 1158, 1423, 1424  
 Купье 19, 807, 885  
 Куракин 205  
 Курд 660  
 Куссмауль 856  
 Куцель 22  
 Кэрролла 1305, 1374  
 Кэт 173  
 Кюльман 753

Лаволлай 851  
 Лайтфут 20, 888  
 Лайх 592  
 Ламберт 467  
 Ланг 1464  
 Ланге 1212, 1221  
 Ландквист 625, 627, 660  
 Ландольт 1404—6, 1409, 1419—22  
 Ланниган 1411  
 Ланц 73  
 Ласи 1291  
 Ласка 25  
 Лаубманн 955  
 Лаусон 708  
 Лаут 19, 906, 908  
 Лаух 22  
 Леви 1250, 1254, 1266  
 де Леер 19  
 Лейпни 1466  
 Лейтц 1533  
 Лемин 1480  
 Лемнице 841  
 Ленер 1451  
 Леонард-Джонс 384  
 Лепворт 518  
 Ле Розен 1494—96  
 Лессер 911  
 Леффлер 103  
 Лехер 1291  
 Либерманн 20, 22, 58, 163, 374, 375, 936, 944, 955, 956  
 Лимприхт 489  
 Линнелл 867  
 Лингстед 26, 1279, 1283, 1287  
 Лирмэккерс 1307  
 Листон 823  
 Лит 1074  
 Литерле 1331  
 Литтл 1418  
 Ловибонд 370, 373  
 Логут 642

Лонге-Хиггинс 473  
 Лооз 536  
 Лоран 17, 58, 1170  
 Лоулер 259  
 Лукин 1099, 1144  
 Льюйоф 1272  
 Льюнс 382, 397—400, 403, 404, 419, 420, 425, 426, 1391, 1427  
 Люлек 1068  
 Люппо-Крамер 1354  
 Люттрингхауз 23, 1057, 1102, 1110, 1274, 1360  
 Люцц 217  
 Ляшенко 276, 747, 1076

Майер 23, 264, 276, 482, 1094, 1179, 1259, 1269, 1273, 1274, 1316  
 Майерт 851, 853  
 Майн Смит 623, 633—636  
 Мак-Байн 777  
 Маки 1053, 1074, 1106, 1107  
 Маккей 1180  
 Мак-Ки 174, 176  
 Мак-Клюски 152  
 Маккол 441  
 Маклеод 1099  
 Максвелл 196  
 Мак-Эльвен 259  
 Мак-Ювен 162  
 Мандельштам 826  
 Манн 1173  
 Манске 144  
 Мансфильд 19  
 Машио 1416  
 Марвел 152, 172, 218, 240, 245, 247, 248, 259, 450, 1170  
 Марк 1438, 1439  
 Марквальд 1392  
 Марней 1534  
 Марсден 1470  
 Мартин 108, 1512  
 Марулус 19, 453  
 Маршал 1446, 1448  
 Матен 1393  
 Маттер 657, 658, 660, 1021  
 Махадеван 259  
 Махемер 1158  
 Медлок 19  
 Месервейн 1100  
 Мейенберг 1250, 1254, 1266  
 Мейер 188, 482, 489, 726, 1370, 1433, 1434  
 Мейер К. X. 1446  
 Мейер Р. 856  
 Мелаус 1248  
 Меллеринг 113  
 Мельдола 588, 894, 897  
 Менсель 1384

Мета 275  
 Менье 1498  
 Мерк 1492  
 Мехель 1392  
 Миг 23, 965, 1030  
 Мик 377  
 Миллер 245  
 Миллет 109  
 Мимэм 1393  
 Милс 1307, 1313, 1320  
 Мите 23, 1306, 1310  
 Митчел 377  
 Михаэлис 997, 1425, 1428  
 Миш 1433, 1434, 1437  
 Модак 490  
 Мойли 516  
 Монне 823, 860  
 Морган 450, 467, 623, 633—636  
 Мортон 1450, 1473  
 Морыганов 770, 1442  
 Мосс 450  
 Мотт 1307  
 Мошинская 1094  
 Муалим 265  
 Мулликен 384, 445—447  
 Мур 255, 1512  
 Мюллер 674, 832, 870, 1072, 1492  
 Мюльхойзер 539  
 Мюнзель 370  
 Мэллер 1511  
 Мэтьюс 168  
 Мэхуд 109

Набар 770, 1417—19  
 Навязкий 1274  
 Найт 1392  
 Натансон 807, 1307  
 Нейлор 952  
 Неддинг 1013  
 Нелюбина А. 120  
 Ненцкий 137, 911, 1153  
 Нересгеймер 1102, 1110  
 Нетцкий 20, 377, 538, 589, 871  
 Николаев 1218  
 Николаева 116  
 Никол(ь)сон 19, 869, 1367  
 Николук 799  
 Нил 1443—46, 1456  
 Нильсен 1497  
 Ниренштейн 173  
 Ниссен 1034  
 Ниши 1258  
 Нойес 171  
 Ноллер 172  
 Нольтинг 22, 118  
 Норрис 810  
 Нотт 1322  
 Ньюмен 166

О'Брохта 42  
 Овенстон 1497, 1498  
 Оддо 263  
 Олсен 69  
 Орем 1291  
 Осипов 1240  
 Острожинская 264  
 Отт 170, 882  
 Офицеров 230  
 Охват 944  
 Пален 482  
 Пальмер 152  
 Пандит 1105, 1107, 1120  
 Патель 1410  
 Патерсон 1508  
 Паулинг 385, 388, 420, 436, 444, 620, 1386, 1432, 1465, 1474  
 Перейра 1088  
 Перекалин 398, 475, 795  
 Перкин 12, 17—20, 486, 878, 936, 941, 949, 1306  
 Перкинс 1117  
 Перре 1245  
 Петерсон 260, 261, 462, 463  
 Перше 1218  
 Петерс 1446, 1448, 1480, 1481  
 Пиван 1433  
 Пилюшина 431  
 Пингерт 1463  
 Пирна 71  
 Подкитнов 908  
 Познер 1158  
 Порай-Кошни А. Е. 251, 255, 263, 376, 398, 475, 482, 485, 826  
 Порай-Кошни Б. А. 120, 244, 255, 263, 462, 475, 695, 705, 747, 795  
 Портер 171, 218, 261, 450  
 Поуп 1307, 1313  
 Прайс 103, 398  
 Престон 1434  
 Прибс 22  
 Причард 1107  
 Пробст 1497  
 Прюдом 20, 859, 941  
 Пульман 440  
 Путербоф 130  
 Пфанненштиль 1273  
 Пфейфер 623  
 Райдил 1479—81  
 Райстрик 487, 952, 953  
 Раман 417  
 Рат 775  
 Ратеа 1254  
 Ратс 1254  
 Рашиг 65  
 Ревердин 93, 150, 823  
 Редебуш 445

Редер 965  
 Рейд 1239, 1249, 1251, 1254  
 Рейн 1401  
 Рейнольдс 943  
 Рейс 333  
 Ремер 944  
 Рид 21, 259, 740  
 Рике 446  
 Рис 717, 718, 720, 1231, 1233  
 Рискин 104  
 Ристер 1331  
 Риттер 1251, 1254, 1256, 1265  
 Рихард 589  
 Рихтер 1167  
 Ричардсон 1514  
 Робертс 244  
 Робертсон 1283  
 Робике 936  
 Робинсон 73, 152, 385, 849, 850, 1157, 1441  
 Родес 42  
 Роджерс 1371  
 Розе 660  
 Розенгауэр 635  
 Розенгек 708  
 Розенштейн 379, 405, 435  
 Розенштиль 20, 941  
 Розина 966  
 Рокленд 1512  
 Ролинг 768  
 Ролл 121, 122  
 Росс 73  
 Росслер 22  
 Ростовцев 770  
 Ростовцева 256  
 Роу 268, 748, 767, 778, 779, 794, 1053, 1236, 1362  
 Роусон 1531  
 Рубен 1392  
 Руггли 583, 1454, 1456, 1464, 1466, 1467, 1471, 1502, 1504, 1505, 1507, 1510  
 Румф 411  
 Рунге 19  
 Рупп 536  
 Руссен 20, 912  
 Русси 1152  
 Рутсхаузер 939  
 Рудольф 869  
 Руфф 276  
 Рэй 861  
 Рэк 912  
 Рэтгер 1511  
 Садисавам 1462  
 Сандер 25, 1197, 1293  
 Салпер 22  
 Саул 1036  
 Саундерс 25, 250, 724, 727

Сегюр 168  
 Седльмайер 25, 1094  
 Сеер 1270  
 Сезан 417  
 Сельцер 1397  
 Семон 1170  
 Семпер 807  
 Сен 1462  
 Сент-Джон 166  
 Сенье 1393  
 Силин 1237  
 Силловой 211  
 Симонов 407  
 Симонсен 1107, 1120  
 Симпсон 69  
 Синг-Ту 103  
 Синдж 1512  
 Сингх 1394  
 Синомийа 1495  
 Сиркар 377  
 Склер 442, 447  
 Скотт 80, 191  
 Смайлс 236, 239  
 Смирнов 1241  
 Смит 69, 87, 132, 410, 482, 498, 627, 1425, 1451  
 Сноу 258, 276  
 Сойер 241  
 Соколова 201  
 Соколова, Т. А. 695, 747  
 Соловьев 1329  
 Солoduшников 657  
 Сонс 21  
 Спарберг 247  
 Спенс 1355  
 Спенсер 264, 276  
 Сликмен 523, 1478, 1480—1482  
 Спилкер 42  
 Спрэгью 381  
 Спрысков 74, 77  
 Сталл 204  
 Старки 259  
 Стауд 1307  
 Стейн 1512  
 Стемпфли 185  
 Стенерсон 1162  
 Стефенс 1074  
 Стрейн 1491—93, 1495  
 Стренг 817  
 Стьюарт 152, 236, 1499  
 Султанов 167  
 Сцент-Гюрги 849  
 Сьютер 69  
 Сыркин 1386  
 Сэндборн 86  
 Сэндин 174  
 Такур 42  
 Талбот 105  
 Талер 1502

Танака 1074  
 Тарбелл 148  
 Таубер 66  
 Тезелнус 1490  
 Тейлор 93, 162, 168, 264  
 Телен 174  
 Теренин 1384, 1391  
 Тернер 1272, 1414, 1419, 1427  
 Тилак 1107, 1120, 1270, 1272  
 Тиле 26, 901  
 Тозар 275  
 Толленс 202  
 Томас 24, 1109, 1278  
 Томашевский 23, 977, 1016, 1076  
 Томсон 24, 1109, 1269  
 Тохтерман 482  
 Траубе 1310  
 Труст 1212  
 Тэйер 245  
 Тюли 172

Уайт 1326  
 Уайтгейкер 1527  
 Уиленд 1474  
 Уилер 124  
 Уилки 26  
 Уилкок 1527  
 Уилсон 974  
 Уильямс 244, 747  
 Уитмор 239  
 Уленхут 23, 1038  
 Ульманн 23, 91, 1050, 1051, 1052, 1057, 1068, 1130  
 Унгер 22, 959  
 Ундервуд 183  
 Уокер 1433  
 Уолш 183  
 Уорд 259  
 Уотерс 261  
 Уфимцев 102, 497, 792  
 Ушенко 1324, 1326  
 Уэланд 385  
 Уэллс 132

Фабер 245  
 Файрбайрн 631, 636  
 Фанненштиль 23  
 Фанта 148  
 Фарадей 17  
 Фарман 1494  
 Федоров 77  
 Ферри 121  
 Феттер 59, 1497  
 Физер Л. Ф. 183, 186, 190, 217, 225, 254, 503, 915, 917, 918, 1086, 1255, 1474  
 Физер М. 254, 1086, 1255, 1474  
 Филиппычев С. Ф. 489

Филлиппи 174  
 Филлипс 807  
 Фирц-Давид 12, 475, 501, 653, 657, 658, 660, 676, 708—710, 939, 1021, 1162, 1239, 1240, 1243, 1247—49, 1252, 1253, 1255, 1257, 1258, 1263, 1269, 1270, 1272, 1359  
 Фитц 449  
 Фишер 273  
 Фишер Р. 583, 1012, 1374  
 Фишер О. 20, 808, 869, 871, 1306, 1313  
 Фишер Э. 808  
 Флегер 1161  
 Фогель 1305, 1306  
 Фокс 1054, 1105, 1108, 1109, 1138, 1357, 1406, 1420, 1421  
 Фольманн 1086, 1094  
 Форлих 1167  
 Форманек 428, 1523  
 Форстер 443, 445, 501  
 Фрай 691  
 Фрам 974  
 Фра(э)нк 570, 1251, 1502  
 Франке 23  
 Фрезер-Томсон 24, 1109  
 Фридгейм 659  
 Фридель 807  
 Фридлендер 12, 23, 1151, 1166, 1160, 1192  
 Фромм 1448  
 Фукс 450  
 Фурнесс 676  
 Фуссенеггер 457

Хаддок 1293  
 Хай 405  
 Хайерс 146, 245, 1170  
 Хайлов 1238  
 Хамер 404, 1307, 1310, 1313, 1315, 1320, 1338, 1342, 1353  
 Хартвел 503  
 Харгманн 92, 121, 122, 132, 134, 137, 140, 185, 211, 248, 250, 259, 807  
 Хархаров А. А. 482, 485  
 Хассенкамл 828  
 Хауровиц 1283  
 Хаусер 401  
 Хашин 1394  
 Хевит 377  
 Хеджер 146  
 Хеймбах 1338  
 Хеллер Г. 856  
 Хентресс 172  
 Хенфорд 244  
 Хелп 871  
 Херберг 1329  
 Херре 1192

Хессе 653  
 Хессенкамп 829  
 Хёрд 243  
 Хиньяма 1255  
 Хиккинботтом 467  
 Хмельницкая 1247  
 Ходжсон 259, 273, 1245, 1462, 1470  
 Холлидей 740  
 Холмс 166, 1514  
 Хопе 1167  
 Хугверф 1306, 1310  
 Хукер 916  
 Хэворт 1433  
 Хюккель 384

**Цан** 944  
 Цветт 1488, 1496, 1504, 1512  
 Цервек 25, 1251, 1254, 1256, 1265—67  
 Церезал 859  
 Цехмейстер 421, 1493, 1494, 1496  
 Циглер 21, 690  
 Цинке 494, 1088  
 Цирш 1389, 1397  
 Цитшер 25  
 Цухер 1247, 1248  
 Цшиммер 843

**Чако** 445, 446  
 Чекалин 489  
 Червинская 251  
 Черкасова 751  
 Черлин 19  
 Чиликин 1189  
 Чичибабин 103  
 Чуксанова 75  
 Чэрмэн 1482

**Ша** 1270, 1272  
 Шааршмидт 23, 1269, 1272  
 Шайбе 412  
 Шалошников 374, 1530  
 Шаффер 1425  
 Шаффнер 109  
 Шваб 1490  
 Шварценбах 406  
 Швейтцер 645  
 Шебуев 154  
 Шейер 1522  
 Шеллер 482  
 Шен 105  
 Шенбейн 1416, 1487  
 Шепф 741, 1489  
 Шеферд 1393  
 Шефердсон 25  
 Шибата 1258  
 Шиман 259, 267  
 Ширм 774, 1453, 1454, 1467, 1469  
 Шифрин 441  
 Шмид 255, 591, 806, 815  
 Шмидель 274

Шмидлин 454  
 Шмидт 22, 264, 276, 861, 862, 946,  
 955, 957, 958, 971—973, 975, 1009,  
 1228, 1493  
 Шмитт 19, 273  
 Шнелль 707  
 Шоддер 1492  
 Шолефильд 1410, 1413, 1414, 1417,  
 1419  
 Шолль 22, 710, 987, 1068, 1071, 1072,  
 1086, 1090, 1092—94, 1100, 1120,  
 1125, 1130, 1132, 1133, 1270  
 Шолф 24  
 Шорыгин 97  
 Шраубе 880  
 Шредер 1495, 1497, 1498  
 Шретер 276  
 Штауффер 1392  
 Штейбле 1507  
 Штейн 276, 1496  
 Штернс 528  
 Штиглиц 378  
 Шуберт 1251, 1254, 1256, 1265  
 Шульд 35, 641, 711, 817, 1522  
 Шульце 166, 1529  
 Шунк 944  
 Шутиссен 251, 463

Эбергарт 516, 517  
 Эбрибейт 1506  
 Эверест 768  
 Эгертон 1397, 1406, 1420—22  
 Эгуши 1053  
 Эдер 856, 952  
 Эйбнер 1369  
 Эйнштейн 1387  
 Эйстерт 1467  
 Эккерт 25, 1361  
 Элед 1480  
 Элис 25, 136  
 Эллиот 1481  
 Эльбе 1027  
 Эмерсон 120  
 Эммерлинг 1153  
 Энгс 23, 1165, 1167, 1169, 1177  
 Энглер 1153  
 Эндерманн 1284  
 Эпльтон 1425  
 Эргардт 1274  
 Эрдман 594, 1170  
 Эренфельд 130  
 Эрлих 354, 865, 866  
 Эрнсбергер 626  
 Эстбери 1481  
 Эфрос 472, 475

**Юкава** 59  
 Якобсен 1306, 1368  
 Якобсон 1151

## ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Abbot 1386  
 Abbott 82, 1005, 1384  
 Abribat 1506  
 Ackerman 792, 1386, 1388  
 Ackley 679  
 Ackroyd 652  
 Acree 166  
 Adam 50  
 Adams D. A. W. 723  
 Adams E. Q. 1311, 1314  
 Adams F. H. 272, 311, 785, 799  
 Adams R. 58, 1382, 1459  
 Adkins 113, 142, 248  
 Aenlle 1488  
 AGFA 27, 132, 544, 554, 562, 564, 573,  
 574, 579, 597, 598, 647, 650, 652,  
 667—669, 686, 711, 817, 882, 1235,  
 1322, 1327, 1374, 1376  
 Albert 865, 867  
 Albrecht 124  
 Alder 194  
 Alexander 1429  
 Alexander E. R. 259  
 Alexander H. B. 253  
 Alexander P. 1481  
 Allard 170  
 Allen C. D. 1402  
 Allen C. F. H. 974, 978, 1101  
 Allied Chemical and Dye Corp., 114,  
 116, 128, 144, 170, 235, 599, 616,  
 656, 943, 967, 993, 1060, 1067, 1109,  
 1119, 1196, 1275  
 Almasy 1494  
 Alpen 408  
 Ambler 77  
 Ambronn 1440  
 Ambrose 303  
 588, 676, 1227  
 American Aniline 316, 318, 319, 564,  
 American Association of Textile Che-  
 mists and Colourists 346, 347  
 American Cyanamid 116, 129, 272,  
 275, 305, 311, 316, 318—321, 333,  
 530, 532, 534, 605, 609, 616, 658,  
 676, 695, 705, 747, 785, 798, 799,  
 969, 991, 993, 1022, 1032—34, 1037,  
 1039, 1059, 1105, 1117, 1122, 1123,  
 American Cyanamid 1130, 1146, 1219, 1275, 1292, 1295,  
 1360, 1362, 1381  
 American Viscose Corp. 311  
 Amick 333, 607, 633, 993  
 Anantakrishnan 472  
 Anderau 593, 685  
 Anderson C. I. 599  
 Anderson D. 274  
 Anderson L. C. 257  
 Andreoni 134  
 Andrisano 770  
 Angeli 263  
 Anglo-Iranian Oil Co. 108  
 Anish 1332, 1337, 1355  
 Anslow 403  
 Anzilotti 70  
 Aoyama 147  
 Appel 556, 1532  
 Appleby 1403  
 Appleton 997, 1092  
 Archer 941  
 Area Leao 1512  
 Arens 1307  
 Argyle 457  
 Aristoff 145  
 Arkin 353  
 Armstrong 76  
 Arnold J. C. 53, 179, 185  
 Arnold R. T. 179, 185, 1497  
 Asano 915  
 Ashton 1410  
 Ashworth 480  
 Astbury 312, 1435  
 Atherton 1419  
 Atkinson 176, 259, 261, 565  
 Attree 1125  
 Ayling 256, 1155  
 Aymar 1088

**Bachmann** 144  
 Backer 397  
 Baddar 1100, 1110  
 Baddilley 165, 727  
 Bader 1208  
 Badger 493  
 Bähr 1098

Bär 494, 498, 1370  
 Baeyer 191, 192, 840  
 Bain 201  
 Bainbridge 1529  
 Baker 848  
 Baker J. W. 397  
 Baker W. 435, 465  
 Ballauf 1237  
 Bally 1053, 1098, 1119  
 Balser 1333  
 Balz 259  
 Bamberger 114, 116, 254  
 Bamford 1414  
 Banbury 1011  
 Bancroft 1386  
 Bandel 123  
 Banks 659  
 Bann 798  
 Barach 1523  
 Barany 1375  
 Barclay 185, 796  
 Bardet 1385  
 Barghon 234  
 Barkenbus 906  
 Barker J. 1530  
 Barker S. G. 1385  
 Barlow 679  
 Barnard 79  
 Barnes 940  
 Barnett 78, 188  
 Barr 1532  
 Barrer 1481  
 Barrett L. 1282  
 Barrett P. L. 1127  
 Barrick 1006  
 Barritt 305  
 Bartlett 460  
 BASF 20, 24, 26, 29, 112, 175, 191, 264, 451, 457, 541, 546, 554, 571, 576, 595, 601, 786, 805, 806, 815, 819, 823, 825, 832, 840, 843, 859—862, 870, 877, 878, 880, 911—913, 989, 1051—53, 1067, 1106, 1110, 1115, 1118, 1122, 1130, 1149, 1160, 1162, 1166, 1174, 1221, 1232, 1254, 1260  
 Basler Interessen Gemeinschaft 27  
 Bass 880  
 Bast 129  
 Bateman 397  
 Bales 736  
 Bate-Smith 1513  
 Bath 1439  
 Battagay 117, 225  
 Baudisch 449  
 Baudouin 573  
 Bauer 473, 1051, 1338  
 Baumann 1030, 1031  
 Baur 1417  
 Bavley 1376  
 Bayer and Co. 196, 476, 537, 539, 541, 542, 545, 547, 550, 557—562, 564, 565, 571, 572, 574—577, 579, 581, 588, 592, 594, 597, 641, 643, 644, 646, 649, 653, 666—669, 673—676, 683, 686, 695, 698, 700, 709, 712, 714, 726, 815—817, 825, 829, 830, 852, 853, 855, 866, 882, 886, 910, 912, 923, 980, 1011, 1053, 1136, 1139, 1192, 1217, 1237  
 Bayer O. 949  
 Bean 1001  
 Beard 1026  
 Beattie 1317  
 Becke 679  
 Beckett 116, 1112  
 Bedekar 1061, 1080  
 Bedford 896  
 Bedwell 274  
 Beech 210, 599, 624, 693, 702  
 Beegle 705  
 Beeley 1366  
 Behrend 72  
 Beilenson 1310  
 Belcher 1041  
 Belenkii 1241  
 Bell 132  
 Bellavito 160  
 Benbrook 106, 258  
 Benignus 210  
 Bennett G. M. 89  
 Bennett N. 84  
 Benning 1003  
 Berenblum 59, 1390  
 Bergeim 709  
 Bergel 893  
 Bergius 140  
 Bergmann 242, 260, 403, 493, 497, 1090  
 Bergstrom 266, 797  
 Berkley 1432  
 Berlenbach 416  
 Berliner 140, 398  
 Bernal 411  
 Bernthsen 896  
 Berry 866  
 Berthier 472  
 Berthold 994  
 Bestehorn 655  
 Bevan 277  
 Beyer 469  
 Bhagavantam 417  
 Bhat 746, 773, 777, 1018  
 Bhate 216, 1503  
 Bhattacharya 1514  
 Biddiscombe 58  
 Biedermann 134  
 Bigeleisen 411, 1428  
 Bigelow 192, 242, 797, 1223, 1234, 1237

Billig 1051  
 Billimoria 1010  
 Bilton 1284  
 Birch 102  
 Bird 330  
 Birtles 391  
 Birtwell 132, 257  
 Bishop 133  
 Bistrzycki 173  
 Biswas 193  
 Bitterfeld 1350  
 Bivins 134  
 Blackshaw 779, 800, 1299  
 Blaine 1436  
 Blanc 213  
 Blangey 68, 159, 494, 1170, 1358  
 Bleachers Association 1008  
 Blenkinsop and Co. 569  
 Block 346  
 Blomquist 710, 1257  
 Blout 424  
 Blow 1450  
 Blum 1417  
 Blumberger 1466  
 Blumenthal 350, 545, 813  
 Blumrich 123  
 Boardman 999  
 Bodenschatz 343  
 Bodenstein 494  
 Böhner 1274, 1275  
 Boekelheide 1387  
 Böniger 1233  
 Börnstein 118  
 Boese 747  
 Boeters 144, 145  
 Boettger 1122  
 Bogert 171, 172, 707—709, 826  
 Bohn 988, 1068  
 Bollweg 1051  
 Bondhus 398  
 Bonner 479  
 Bonnet 311  
 Borgenius 278  
 Bornstein 175  
 Boroschek 171  
 Borsche 494  
 Boscott 1512  
 Bose 277  
 Bossart 684  
 Bost 70  
 Bottke 1369  
 Boulton 301, 309, 311, 336, 533, 1412, 1440, 1444, 1445  
 Bourgeois 259  
 Bowden 394  
 Bowen 384, 412, 724, 1387, 1390, 1392  
 Bowlus 1285  
 Boyer 309  
 Boyle 662  
 Bradbrook 1284, 1300  
 Bradley H. B. 995, 1525  
 Bradley W. 451, 996, 1069, 1101, 1115  
 Brady 95  
 Branch 381, 404, 412, 416  
 Brandt 61, 1206  
 Brass 1251, 1266, 1277, 1474  
 Brassard 1072  
 Brassel 156, 157, 617, 904  
 Bratton 492  
 Braude 392, 394, 408  
 Braun E. 1433  
 Braun, von 59, 97, 949, 1086  
 Braun W. 1095  
 Bray 1513  
 Brear 1411, 1418  
 Bremner 133, 385  
 Breslow 461  
 Bretagne 1199  
 Bricker 203  
 Briggs 951, 1506  
 Briner 204  
 Brissemoret 916  
 Bristow 60  
 British Alizarin Co. 28, 989, 1135  
 British Celanese Co. 235, 731, 734, 736, 739, 919, 923, 927, 929, 930, 935, 961, 1005, 1196  
 British Dyes Ltd. 27  
 British Dyestuffs 28, 197, 229, 546, 677, 725—728, 736, 819, 919, 922, 1011, 1184  
 Britton E. C. 88, 120, 135  
 Britton J. W. 104  
 Brockmann 489, 1125  
 Brockway 390, 1465  
 Brode 361, 407, 424, 498, 507, 510, 512, 556, 1396, 1459, 1465, 1507, 1532  
 Brooker 401, 425, 432, 434, 1310, 1317, 1320—23, 1326, 1327, 1332, 1337, 1338, 1340, 1342, 1345, 1355, 1356, 1466  
 Brotherton and Co. 597  
 Brown 309, 312  
 Brown A. E. 1476  
 Brown C. L. 107  
 Brown D. J. 278  
 Brown H. C. 87  
 Brown O. W. 104  
 Brown W. F. 218  
 Brown W. G. 397  
 Browning 1355  
 Brubaker 1523  
 Brückner 55  
 Bruengger 792  
 Brüttsch 470  
 Brunings 425, 1466  
 Brunner 707, 900



Bruylants 1308  
 Bruyn, de 150  
 Bucherer 112, 1358  
 Buchka 93  
 Buchler 863  
 Buchner 260  
 Buckles 434  
 Buckley 930, 970, 985  
 Buehler 120, 141  
 Bunbury 935  
 Burawoy 494, 796  
 Burge 259  
 Burgess 1384  
 Burgoine 1078  
 Burk 63  
 Burkhardt 156  
 Burr 793  
 Burrell 178  
 Burstall 634  
 Burton 1367, 1387  
 Busch 490, 1120  
 Butterworth 1007, 1302  
 Butts 91  
 Buxbaum 943, 966, 967, 969, 977  
 Byers 732, 927  
 Byrne 1286  
  
 Cahn 1101  
 Cain 68  
 Calco 29, 178, 200, 246, 272, 582, 990,  
 992, 993, 1152, 1221  
 Callan 142, 1530  
 Calvry 354  
 Calvin 378, 412, 434, 622  
 Cameron 173, 1412  
 Campbell N. 185, 1090, 1493  
 Campbell W. P. 483  
 Canol 382  
 Carbide and Carbon Chem. Corp. 244  
 Cardini 451  
 Carey 254  
 Carlence 311  
 Carlene 749  
 Carleton 1297  
 Carlin 153  
 Carmack 144  
 Caro 18, 192  
 Carothers 194  
 Carré 183  
 Carroll 322, 1345  
 Carson 701  
 Carter 59, 254, 1096  
 Cartwright 487  
 Carus 183  
 Cassell 343  
 Cassella 140, 224, 545, 555, 562, 564,  
 572, 574, 575, 578, 589, 595, 644,  
 650, 652, 668, 669, 671, 674, 686,  
 708, 711, 712, 715, 720, 829, 866,

Cassella  
 879, 1028, 1096, 1176, 1213, 1221—24,  
 1227, 1228, 1230, 1231, 1233, 1259  
 Cassidy 1488, 1492, 1507  
 Castiglione 880  
 Caunt 1367  
 Cauwenberg 1176  
 Cavalieri 441  
 Cawley 62  
 Celanese Corp. 731, 922, 928, 1206  
 Centola 1459  
 Central Dyestuffs and Chemical Co.  
 29  
 Chadderton 1302  
 Chakravarti 1417  
 Chamberlain 914, 934  
 Chambers 82  
 Chandavarkar 1269  
 Chapman 1227, 1234, 1283  
 Chardonnes 1501  
 Chari 1417  
 Charles 952  
 Charrier 226, 1101  
 Chattaway 480  
 Chatterjee 1086  
 Chatterji 193  
 Chebotar 169  
 Chem. Werke Ichendorf 140  
 Chen 501, 880  
 Cheyney 512  
 Child 993, 1393  
 Chinojin Gyogyszer es Vegyeszeti Ter-  
 mekek Gyara R. F. 840  
 Cholnoky 1488  
 Chouteau 916  
 Christ 765  
 Chun 452  
 Chuoke 398  
 Chwala 344, 679  
 Ciba 24, 26, 27, 29, 36, 129, 156, 157,  
 160, 179, 202, 226, 233, 239, 253,  
 266, 316—321, 481, 525—527, 529,  
 547, 549, 551, 588, 593, 595, 599—  
 605, 610, 613, 615—617, 647, 656,  
 657, 660, 662—664, 671, 675, 679,  
 681, 684, 685, 692, 701—705, 711,  
 722, 731—736, 738, 739, 743, 753,  
 791, 792, 795—797, 799, 815, 858,  
 922, 924, 926, 927, 929, 930, 960,  
 970, 989, 1011, 1013, 1017—21, 1034,  
 1035, 1039, 1041—43, 1057, 1061,  
 1064, 1086, 1090, 1094, 1105, 1106,  
 1112, 1119, 1122, 1129, 1138, 1152,  
 1165, 1167, 1173, 1177, 1179, 1186,  
 1187, 1191—94, 1206, 1221, 1222,  
 1230—33, 1259, 1269, 1273, 1274,  
 1285, 1292, 1297, 1322, 1380, 1398,  
 1412  
 Cincinnati Chemical Works 29, 1112

Cislak 55  
 Claesson 1492  
 Clar 407, 1100, 1102, 1127, 1129  
 Clark C. A. 1355  
 Clark E. W. 266, 993  
 Clark W. 1317  
 Clark W. M. 880  
 Clarke 53, 843  
 Claudin 117  
 Claus 486  
 Clayton Anilin Co. 28, 616, 709, 712  
 Clayton E. 213, 793, 1484  
 Clayton J. H. 798  
 Clegg 1477, 1511  
 Clemence 145  
 Clemo 892, 1227  
 Clews 1463  
 Clibbens 1410, 1412, 1417  
 Cliffe 526, 527  
 Cluley 767  
 Coal Product Co. 140  
 Coates 1392  
 Cockbain 310  
 Coffey 125, 894, 980, 1205, 1206, 1300,  
 1301  
 Colfman 309  
 Cohen 807, 893  
 Cohn 1514  
 Cole 1223  
 Coleman 306, 1476, 1505  
 Colin-Ross 489  
 Collie 935  
 Collins C. J. 185  
 Collins R. B. 534  
 Compagnie Nationale des Matières  
 Colorantes 29  
 Compton 403  
 Conant 460  
 Cone 178  
 Conn 799, 1219  
 Conrad 600  
 Consolidated Color and Chemical Co.  
 29  
 Consden 1477, 1512, 1514  
 Conzetti 551  
 Cook 1367  
 Cook A. H. 493, 1282, 1501  
 Cook J. W. 59, 188, 1086, 1474, 1497  
 Cooke 918  
 Copenhagen 242  
 Corbellini 1088, 1098  
 Corrin 353, 1441  
 Corwin 1466  
 Coudt 72  
 Coulson 56, 58, 384, 395, 1474  
 Courtaulds 767, 993  
 Courtin 202, 507  
 Coward 92  
 Cowdrey 102

Cox A. B. 1005  
 Cox H. E. 354, 916, 1366  
 Coyne 487  
 Craig 419  
 Cramer 113  
 Crank 1445  
 Crasselli Dyestuff Co. 1257  
 Crawford 136, 397  
 Crespi 1098  
 Cressman 1334  
 Croft 1206  
 Cronheim 449  
 Cropper 1492  
 Crosland 715, 1007  
 Cross C. A. 134  
 Cross C. F. 277  
 Cross E. J. 179, 501  
 Crossley 258, 582, 609, 610, 663, 992  
 Crowby 278  
 Crowfoot 411  
 Cullinan 991, 1034, 1362  
 Cunliffe 1384  
 Curtis 59  
 Curtius 254, 1381  
  
 Daglish 892  
 Dahlen 272, 797  
 Dahn 1515  
 Dainton 238  
 Dame 95  
 Dandridge 1278  
 Dangerfield 502, 558  
 Dan River Mills 308, 322  
 Dasgupta 1051  
 Datta 99, 1514  
 Daudel P. 440  
 Daudel R. 440  
 Daut 455, 612  
 Davidson A. 68, 774, 1164  
 Davidson H. R. 1532  
 Davies 814  
 Davies A. H. 1109  
 Davies J. S. H. 1295  
 Davies M. M. 1435  
 Davies O. L. 1533  
 Davies S. H. 1285, 1286  
 Davis 66, 313  
 Dawson 1227, 1338  
 Deahl 909  
 Deasy 397  
 De Bell 735  
 De Beule 92  
 Degering 482  
 Dehn 253, 823  
 Deinet 980, 1018, 1026, 1040, 1046,  
 1091, 1121  
 de Milt 253  
 Denbigh 1481  
 Dent 1280, 1282, 1283, 1286

Denton 133, 799  
 Derrett-Smith 995, 1411, 1525  
 Desai N. F. 354, 1397  
 Desai R. D. 527  
 Desai R. L. 273, 743  
 Detar 260  
 Detert 485  
 Dettwyler 1037, 1040, 1041, 1066, 1078  
 Deutsche Hydrierwerke 1468  
 Dewar 153, 1414  
 Dey 94, 147, 152, 214  
 Dhar 1417  
 Dickey 455, 457, 693, 732, 734, 914,  
 927, 928, 1169, 1491  
 Dickson 312  
 Dieckmann 1506  
 Diehl 621  
 Diels 194, 657  
 Diesbach 1168, 1169  
 Dieterle 1317, 1318  
 Dijkstra 276  
 Dilthey 377  
 Dimroth 912, 940, 949  
 Diserens 294, 744, 991, 994  
 Diuguid 1257  
 Dodd 192  
 Dodgson 131, 260  
 Doenberg 842  
 Dollfus 1233  
 Dootson 1051  
 Dorée 296  
 van Dormael 1308, 1344  
 Dorman 588, 754  
 Dornow 1261  
 Dorrough 482  
 Dorsch 609  
 Dow Chemical Co. 120, 135, 140, 185,  
 215, 246, 312  
 Dowson 1227  
 Doyal 104  
 Doyle 1330, 1350  
 Drescher 1278  
 Drew 621, 624, 631, 634, 1151, 1286  
 Dreyfus 923, 935  
 Driver 1205  
 Drumm 256  
 Dryden 1494  
 Duebendorfer 159  
 Dürr 1317  
 Dumas 763  
 Dunning 553  
 Dunton 634  
 du Pont 29, 36, 39, 57, 98, 99, 120,  
 139, 147, 154, 161, 167, 191, 197,  
 215, 222, 229, 239, 248, 259, 266,  
 271, 272, 309, 316, 318, 319, 321,  
 346, 451, 455, 503, 544, 569, 581,  
 599, 612, 616, 668, 670, 676, 678,  
 680, 701, 705, 747, 796, 797, 799,

## Du Pont

860, 906, 923, 927, 935, 943, 966,  
 967, 969, 975, 977, 980, 990, 993,  
 995, 1003, 1011, 1018—20, 1025,  
 1026, 1033, 1037, 1040, 1041, 1046—  
 48, 1050, 1056, 1066, 1067, 1076,  
 1078, 1079, 1091, 1098, 1104, 1105,  
 1108, 1109, 1112—15, 1117—19, 1121,  
 1123, 1125, 1127, 1138, 1139, 1144,  
 1152, 1174, 1176, 1186, 1188, 1200,  
 1206, 1207, 1217—21, 1223, 1234,  
 1275, 1285, 1287, 1292—95, 1297,  
 1300, 1309, 1337, 1338, 1340, 1374,  
 1376, 1377, 1379, 1382  
 Durand und Huguenin 27, 320, 589,  
 610, 837, 879, 884, 897, 898, 992,  
 1007, 1197, 1200, 1204, 1209, 1360  
 Durez Plastics 136  
 Durgin 160  
 Durso 1492  
 Dutcher 892  
 Dutt 880, 952, 1393  
 Dutta 179  
 Dyson 145  
 Dzewonski 1187, 1226  
 Earl 121, 254  
 Earlam 912  
 Eastman 485  
 Eberhart 116, 1022  
 Ebersole 259  
 Ebert 258  
 Eckert 1024, 1414  
 Edelstein 322  
 Eder 950, 952  
 Edlbacher 1071, 1132  
 Edwards 1330  
 Egerton 1388, 1405, 1410, 1414  
 Eggers 1506  
 Eggert 276, 1307  
 Egloff 61  
 Eibner 1369  
 Eiser 1051  
 Eistert 774, 1339  
 Elbs 155  
 Elkins 624  
 Elliot(t) 386, 1481  
 Ellis C. 1217, 1384  
 Ellis G. H. 727  
 Ellis J. W. 1439  
 Elöd 1479, 1481 и сл.  
 Elsworth 305  
 Emerson E. 705  
 Emerson W. S. 120 и сл.  
 Emmerling 168  
 Emster 260  
 Ender 1479  
 Endermann 1284  
 Engel 55, 493

Engelfried 1449  
 Engi 165, 1167  
 English 120  
 Entwistle 282  
 Erdmann 162  
 Erkkila 128  
 Erlenmeyer 216, 1515  
 Ermen 1405  
 Etablissements Poulenc Frères 865  
 Etablissements Steiner 29  
 Ettisch 186  
 Etwes 75, 77  
 Evan 128  
 Evans J. G. 345  
 Evans M. G. 1428  
 Evans P. B. 70  
 Evans R. A. 1513  
 Evans R. M. 356  
 Evans W. C. 1513  
 Everest 486, 487, 847, 1148  
 Evers 106  
 Ewing 441  
 Fairbairn 631  
 Fairweather 1064, 1198, 1205, 1292  
 Farthing 94  
 Faust 949  
 Federal Phosphorus Co. 160  
 Feigl 263, 1522  
 Feldmann 308  
 Felix 186, 733  
 Ferguson 383, 400, 404, 424  
 Fern 311  
 Fernholz 1505  
 Ferreri 226  
 Ferrey 909  
 Fidell 336  
 Fiegl 948  
 Fierz-David 68, 73, 75—77, 80, 83, 97,  
 159, 452, 455, 470, 494, 501, 514,  
 546—547, 605, 644, 645, 653, 667,  
 693, 707, 744, 794, 830, 870, 877, 904,  
 912, 950, 1012, 1112, 1170, 1239,  
 1255, 1263, 1269, 1358, 1359, 1484,  
 1523, 1529  
 Fieser L. F. 188, 190, 195, 472, 483,  
 914, 916, 918, 936, 1086  
 Fieser M. 195, 914, 916, 1086  
 Finzi 98, 160  
 Fischer H. 1281  
 Fischer O. 122, 473, 1310  
 Fischer R. 1374 и сл.  
 Fischer-Jorgensen 1501  
 Fischli 1531  
 Fisher 1317, 1333, 1353 и сл.  
 Fishwick 1448  
 Fitzsimmons 1405  
 Flaks 969  
 Fleischer 1086  
 Fletcher 185, 312  
 Flett 1500  
 Fleysler 1093, 1109, 1119, 1275  
 Flugel 1510  
 Flury 51  
 Fodor 493  
 Förster 419, 438  
 Forrester 201  
 Forshey мл. 153  
 Forster R. B. 81, 202, 233, 452, 487,  
 746, 751, 763, 1008  
 Forster W. S. 1105, 1117, 1360  
 Fothergill 338  
 Fox 989, 999, 1204, 1404, 1507  
 Frahm 268  
 Frame 974  
 France 174, 424, 863  
 Franck 1428  
 Francolor 29, 316, 319, 797, 799  
 Frank 726, 995, 1251  
 Franke 128  
 Frantz 166  
 Fraser-Thomson 988, 1012, 1118  
 Frehden 1501  
 Freimann 489  
 French 478  
 Freney 302  
 Freudenberg 1433  
 Frey 1440  
 Frey-Wyssling 1436, 1437, 1440  
 Friedel 424  
 Friedheim 659  
 Friedländer 198, 1061, 1157, 1194, 1248  
 Friedman 493  
 Friedrich-Freksa 307  
 Fries 489  
 Frilette 1438  
 Fröhlich 1374  
 Fromm 1448  
 Froning 668  
 Fry 1376  
 Frye 1288  
 Fuchs 224, 1354  
 Fuellnegg 202  
 Fürst 1195  
 Fuess 143  
 Fugitt 1482  
 Fuksman 451  
 Füller 242  
 Funke 1090  
 Funkhouser 507  
 Furman 997  
 Gabriel 175  
 Gaffron 1417  
 Gage 107, 1513  
 Gallatti 185  
 Gallup 1484

Gansser 1233  
 Gardner 1401, 1537  
 Garlene 749  
 Garvie 1446  
 Gas Light and Coke Co. 66  
 Gáspár 534  
 Gates 916  
 Gattermann 75, 1249  
 Gavankar 1018  
 Geake 997, 1092, 1119  
 Gebauer Fuefnegg 202  
 Gebhard 1395  
 Gebhardt 1416  
 Gee 995, 1444  
 Geer 114  
 Geigy 27, 29, 75, 162, 198, 200, 226, 316, 318—321, 345, 454, 456, 477, 526, 527, 529, 530, 546, 548, 551, 556, 563, 564, 572, 577, 580, 581, 586, 589, 591, 593, 597—600, 602—604, 617, 618, 646, 651, 656, 659, 663, 667, 676, 678, 680, 684, 685, 697—699, 701, 702, 707, 714, 717, 718, 720—723, 729, 734, 738, 791, 815, 817, 827, 829, 836, 837, 840, 888, 985, 989, 1170, 1222, 1224, 1231, 1233, 1285, 1382, 1401, 1461  
 General Aniline and Film 29, 39, 156, 178, 266, 277, 282, 484, 600, 796, 811, 966, 967, 969, 983, 1041, 1061, 1067, 1090, 1098, 1106, 1109, 1122, 1207, 1226, 1227, 1298, 1332, 1337, 1338, 1341, 1350, 1355, 1374, 1376, 1377, 1380, 1405  
 General Aniline Works 224, 474, 1051, 1226, 1365  
 General Chemical Co. 70  
 General Dyestuff Corporation 29, 989, 1221  
 General Printing Ink Corp. 840  
 Georgescu 1155  
 Gerhardt 211  
 Gerrard 478  
 Gevaert Photo Producten 1328, 1337, 1338, 1340  
 Gey 1113  
 Geyer 627  
 Ghigi 1101  
 Ghosh 1413  
 Gibbs 137  
 Gibson 1115, 1507, 1532  
 Gilbert 1479  
 Giles 748, 751, 752, 770, 778, 935, 1397, 1533  
 Gill 351  
 Gilliam 409  
 Gillies 857  
 Gillespie 89  
 Gillies 857  
 Gilman 73, 82, 166, 444  
 Ginsburg 65, 166  
 Ginzel 1366  
 Gladding 1480  
 Glahn 266, 797  
 Glasstone 152  
 Gloor 735  
 Gnehm 1251  
 Godlove 356, 1532  
 Götte 503  
 Götze 1328  
 Gofstein 424, 493  
 Goggin 311, 735  
 Goldacre 814  
 Gold- und Silberscheide-Anstalt 1161  
 Goldberg 193, 867  
 Goldblatt 118  
 Goldblum 71  
 Goldhahn 103  
 Goldstein 241, 1401  
 Goldthwait 1461  
 Goodall 1482, 1513  
 Goodeve 1389  
 Goodings 1372  
 Goodrich 1041  
 Goodway 78  
 Goodwin 400  
 Goodyear 1404 и сл.  
 Goppelsroeder 1487  
 Gordon 1477, 1512, 1514  
 Gore 465, 487, 1503  
 Gorvin 256  
 Goswami 193  
 Gottlieb 191, 1091  
 Gould 55, 1504  
 Goulding 799  
 Govindachari 94, 147, 152, 214  
 Govindarajan 94  
 Govinda Rau 419  
 Gow 1090  
 Grabenstetter 1307  
 Graebe 176, 1119  
 Graenacher 792  
 Graham 1003, 1019, 1040, 1048, 1448  
 Gralen 1384  
 Grandjean 670  
 Grandmougin 489  
 Granger 1108  
 Granick 382, 909  
 Grauaug 1354  
 Gr. E. (Greisheim-Elektron) 24, 27, 558, 583, 584, 641, 642, 674, 741, 744, 786, 869, 1136, 1137  
 Green A. 944  
 Green A. A. 777  
 Green A. G. 229, 277, 489, 500, 715, 729, 736, 890, 995, 1163, 1484, 1529  
 Greig 282

Griebel 1529  
 Gries 916  
 Griessbach 1488  
 Griffith M. E. 1396  
 Griffith R. H. 66  
 Griffiths 1446, 1451  
 Grignard 374  
 Grimmel 251, 600, 655, 796  
 Groggin 68, 111, 116, 192  
 Gropper 751  
 Gross 749, 799, 1287  
 Grosse 66  
 Grossman 933, 960  
 Grover 659  
 Groves 834  
 Grundy 336  
 Guant 213  
 Gubelmann 112, 192, 943, 1041  
 Gübitz 397  
 Guenther 184, 796  
 Gürtler 751  
 Guha 1194  
 Guilmar 408  
 Gupta 1514  
 Guthrie 308, 1515  
 Gutzwiller 922, 966, 1297  
 Guyot 1169, 1412  
 Haas 245  
 Haber 1416  
 Haddock 125, 586, 800, 863, 940, 949, 983, 984, 1220, 1230, 1278, 1298—1301, 1303, 1304, 1360 и сл.  
 Hadfield 336  
 Haendler 497, 627  
 Hagdahl 1492  
 Hagge 1217  
 Hahn 169, 312  
 Hailwood 1295, 1446, 1477  
 Hale 104, 135  
 Hall A. J. 281, 305, 487  
 Hall N. F. 1494  
 Hall R. H. 923  
 Haller A. 1169  
 Haller H. L. 77, 1311  
 Haller R. 327, 1388, 1401, 1403  
 Hallie 154  
 Hamer 398, 404, 1305, 1310, 1313, 1315—17, 1320, 1326, 1330, 1333, 1338, 1353, 1354, 1356  
 Hammett 255  
 Hamnick 153  
 Hammond 153  
 Hampson 391  
 Hanby 261  
 Hancock 1402  
 Hanford 242  
 Hanle 1438  
 Hannum 612  
 Hansgirt 1088  
 Hanske 1172  
 Hanson 1379, 1443, 1504  
 Hantzsch 250, 253, 274, 376  
 Hanusch 1358  
 Harding Ltd. 277, 281  
 Hardwick 768  
 Hardy 312, 356, 1205  
 Harkins 353, 1441  
 Harmon Color Works 1295  
 Harris C. P. 172  
 Harris J. E. G. 1198  
 Harris L. 1400  
 Harris M. 295, 302, 305, 309, 1436, 1450, 1476, 1479, 1481 и сл.  
 Harris R. M. 984  
 Harrison 1397, 1444  
 Hartley 493, 777  
 Hartwig St. 412  
 Haslam 123  
 Hasler 76  
 Hasse 343  
 Hathaway 132  
 Hatton 57  
 Haurowitz 1283  
 Hauser 461, 952  
 Hausser 401  
 Havas 1174  
 Haworth 796, 1367, 1433  
 Hay 258  
 Hayashi 166, 178, 193, 1106  
 Hayes 138  
 Haynes 27  
 Haywood 452  
 Hearn 123  
 Health 1435  
 Heaton 271, 1537  
 Hebden 218  
 Hechtenberg 1227  
 Heck 73  
 Heckendorf 733  
 Hedges 1385  
 Hefti 98, 1013  
 Heilmann 1505  
 Heid 76  
 Heil 1136  
 Heilbron 259, 420, 478, 796, 1100, 1127, 1287, 1317, 1393  
 Heilbronner 440  
 Heinrich 967, 1501  
 Heinze 940  
 Heiss 1367  
 Heller 234, 235, 476, 1155, 1172  
 Hemmelmayr 204  
 Henderson 1530  
 Henesey 1160, 1170  
 Hengstenberg 1438  
 Henke 215  
 Hennessey 1004

Hennion 70  
 Henrich 374  
 Henriquez 1400  
 Hensley 1357  
 Henzi 1028  
 Hepp 121  
 Heppner 1169  
 Herdle 498  
 Hermans 1432, 1437  
 Hershberg 188  
 Hertel 395, 400  
 Herz 1257  
 Herzfeld 442  
 Herzog 995, 1416  
 Heslop 985, 1061, 1100  
 Hess 1219  
 Hesse 1488  
 Hessler 1432  
 Heuser 1435  
 Hewett 59  
 Hewitt 489, 851, 1368, 1476  
 Hey 161, 261, 262, 796, 923  
 Heyden Chemical Corp. 178  
 Heyroth 1384  
 Heywood 736 и сл.  
 Heyworth 90  
 Hibbert 91, 504, 1163, 1397, 1401, 1530  
 Hickling 152  
 Hieger 59  
 Higgins 1374  
 Hill 1414  
 Hills 121, 254  
 Hindel 256  
 Hindermann 703  
 Hindle 1206  
 Hinkel 1155  
 Hinsberg 108  
 Hinselwood 102  
 Hironaka 1122  
 Hirshberg 424  
 Hirst 807, 1385  
 Hisey 141  
 Hixon 1176  
 Hiyama 1255, 1263  
 Hoard 128  
 Hobday 1482  
 Hock 295, 302  
 Hodgson 77, 90, 97, 98, 127, 131, 132, 145, 222, 253, 254, 257, 260, 262, 273, 274, 465, 512, 814, 1245, 1395  
 Hoechts Farb. 175  
 Hofer 1307  
 Hoffpauir 1515  
 Hofmann 95, 109, 532, 798, 1176, 1320, 1369  
 Holbro 1020  
 Holler 1497  
 Holliday L. B. and Co. 28, 989  
 Holloway 161

Holmberg 1316  
 Holman 1492  
 Holmes F. H. 1441  
 Holmes J. B. 134  
 Holmes R. D. 120  
 Holt 62  
 Holzach 250, 467, 1160  
 Honold 1019 и сл.  
 Hopper 744  
 Horio 276  
 Horrobin 183, 1446, 1477  
 Houben 921, 988, 1487  
 Hough 92, 1507  
 House 929, 935  
 Howald 112  
 Howard 953, 1506  
 Howell 1105, 1108, 1109, 1440  
 Howitt 305 и сл.  
 Howsmon 1438  
 Hoyer 1051  
 Hrubesch 1106  
 Hubacher 842  
 Hudson 1393  
 Huggins 1477, 1483  
 Hughes E. C. 121  
 Hughes E. D. 153  
 Hughes R. M. 651  
 Huish 1393  
 Human 183  
 Hunt 1436  
 Hunter 272, 386, 497, 624, 1483  
 Huntress 175, 1381  
 Hurd 243, 479  
 Hyde 1506  
 ICI 25, 26, 28, 30, 35, 36, 38, 39, 59, 78, 84, 85, 89, 102, 113, 115, 116, 118, 125, 132—134, 138, 171, 183, 193, 231, 241, 316—321, 325, 326, 330, 345, 352, 451, 478, 486, 525, 526, 528, 530, 533, 548, 565, 586, 599, 600, 602, 604, 605, 613, 648, 658, 679, 693, 698, 699, 702, 721—723, 728, 729, 731, 732, 735—739, 743, 767, 768, 796, 797, 800, 811, 812, 863, 884, 919, 921—923, 928—933, 935, 952, 958, 970, 974, 977, 979—986, 989, 993, 1003, 1005, 1012, 1015, 1019, 1023, 1041, 1059, 1061, 1064, 1066, 1069, 1079, 1096, 1097, 1100, 1001, 1105, 1108, 1112, 1115, 1127, 1164, 1176, 1188, 1190, 1198, 1199, 1201, 1205, 1210, 1218, 1220, 1221, 1227, 1229, 1230, 1234, 1242, 1278, 1279, 1282, 1283, 1285—87, 1289, 1292, 1293, 1295—1304, 1323, 1330, 1340, 1341, 1360, 1361, 1364—65, 1372, 1449, 1482, 1534  
 IG 25—27, 29, 30, 35—39, 59, 66, 76,

IG 78, 87—88, 93, 102, 108, 113, 116, 124, 128, 130, 135, 136, 139, 141, 142, 145, 149, 151, 161, 162, 165, 166, 174, 178, 179, 181, 187, 191, 194, 209, 213, 215, 236, 238, 239, 241—249, 265, 267—272, 275, 278, 308, 311, 316—321, 325—327, 343, 345, 451, 454—456, 460, 525, 528—530, 536—542, 544—551, 554—563, 565, 571—575, 577, 579—581, 585, 588—591, 593—598, 601, 602, 604, 607, 611, 613, 616, 617, 619, 642—644, 648—651, 653—658, 660, 668, 670, 672, 673, 675, 677—681, 685—687, 692, 693, 695—701, 703, 709—711, 714—720, 722, 723, 728—730, 733—735, 737, 739, 741—744, 749, 751, 752, 757, 764, 766, 770, 781, 788, 790, 795—798, 800, 811, 812, 815—818, 822—826, 828, 830—832, 834—837, 839, 843, 846, 857—859, 861—864, 866—868, 872, 883—885, 887, 890, 894, 900—901, 904—906, 910, 913, 914, 920, 922—925, 927, 931—933, 937, 943, 944, 958—960, 962, 963, 966—968, 970, 975, 978—980, 982, 985, 987—990, 993, 1003, 1010—15, 1017, 1019—21, 1027, 1028, 1030, 1034—36, 1038, 1041—45, 1048, 1053, 1056, 1060—62, 1064—67, 1070, 1075, 1078, 1080—86, 1089—91, 1093—97, 1099—102, 1104—106, 1108—10, 1112, 1114, 1115, 1119, 1122, 1125—27, 1129, 1130, 1135—39, 1141, 1143—45, 1147, 1152, 1161, 1162, 1164, 1165, 1167, 1172, 1177—81, 1183—93, 1199—201, 1204, 1206, 1207, 1210, 1211, 1216, 1217, 1219, 1221, 1223, 1224, 1226, 1227, 1230—35, 1237, 1242, 1260, 1261, 1263, 1269, 1274, 1275, 1277, 1279, 1285—87, 1289—92, 1294—98, 1304, 1317, 1318, 1320, 1322—24, 1326, 1327, 1330, 1333, 1336, 1337, 1341, 1342, 1345—47, 1380, 1382, 1358, 1359, 1361—65, 1367, 1370, 1371, 1376, 1377, 1380, 1382, 1412, 1416, 1424, 1523  
 Ilford Ltd. 1330, 1350  
 Industrial Dyestuff Corporation 1218  
 Ingham 391  
 Ingold 89, 93, 153, 154, 988, 1149  
 Insinger 57  
 Interchemical Corporation 272, 343,  
 Irmisch 59  
 Irving 1015, 1018, 1023, 1041, 1061, 1062, 1100, 1101, 1317  
 Ischer 684  
 Iselin 494  
 Ivin 238  
 Iwamoto 812, 1399  
 Iyer 486, 849  
 Jackson 105, 1301, 1440  
 Jacobs B. R. 231  
 Jacobs J. 395  
 Jacobs M. B. 353  
 Jacobsen 1249  
 Jacobson 153  
 Jacobus 277  
 Jadhav 1115  
 Jäger 765  
 Jaekel 1222  
 Jaffe 1293, 1295  
 Jakes 132  
 Jambuserwala 479  
 James J. W. 658  
 James N. B. 455  
 James T. H. 1374  
 Jayaraman 1022  
 Jayne 134  
 Jeanes 58  
 Jelley 412, 1379  
 Jennings 1377  
 Jensen J. 1443  
 Jensen P. 776, 1498  
 Jezierski 1187  
 Jochem 253  
 Johnson 440, 695, 1507  
 Johnson A. J. 1218  
 Johnson A. W. 259, 1101  
 Johnson F. W. 1076  
 Johnson H. R. 203  
 Johnson J. R. 710  
 Johnston D. 277  
 Johnstone 305  
 Jolles 231  
 Jones 114  
 Jones D. C. R. 1398  
 Jones D. G. 493  
 Jones D. O. 112  
 Jones D. R. 145  
 Jones E. 199  
 Jones E. C. S. 120  
 Jones E. R. H. 394, 420  
 Jones F. R. 132  
 Jones J. I. M. 995, 1198, 1494  
 Jones J. K. N. 1507  
 Jones R. N. 398, 418, 424, 437  
 Jones S. M. 1163  
 Jones W. N. 1212, 1239  
 Jones W. O. 1101, 1285, 1380  
 Jones W. W. 93  
 Jonge 259, 276  
 Joshi B. S. 940, 953, 1061  
 Joshi G. D. 1418  
 Joshi M. L. 172  
 Joshi P. N. 527  
 Jowett 778

Joyce 1484  
 Judd 373  
 Jung 451  
 Jusa 1018

**Kaiser** 684  
 Kaji 487 и сл.  
 Kalb 1096  
 Kalischer 1276  
 Kalle and Co. 277, 278, 280—282, 882,  
 1184, 1224, 1228, 1231, 1233, 1237  
 Kane 66  
 Kao 1195  
 Kapadia 1437  
 Kaplan 140  
 Karabinos 1506  
 Karle 1465  
 Kasha 1391  
 Kastens 140  
 Katayanagi 1340  
 Katz 1431  
 Katzenellenbogen 381, 416  
 Kauer 85  
 Kaufler 1068, 1251  
 Kaufmann 452, 1412  
 Kautsky 1417  
 Kawaguchi 200  
 Keegan 373  
 Kehrman 876, 879, 896  
 Keibler 174  
 Keller 680, 1514  
 Kelly 867, 1151, 1286  
 Kendall 1315, 1320, 1321, 1324, 1330,  
 1342, 1350, 1353, 1355, 1376  
 Kenner 120  
 Kenneth 796  
 Kenyon 534, 1435  
 Kern 272, 992, 993, 967, 1017, 1020,  
 1206  
 Kershaw 796, 1364 и сл.  
 Kester 55  
 Keyes 1310, 1317, 1318, 1320, 1322,  
 1323, 1340  
 Keyworth 81  
 Kharasch 87, 89, 238  
 Kidd 154  
 Kiefer 70  
 Kienle 106, 258, 992 и сл.  
 Kienzle 1205  
 Kiers 1317  
 Kikuchi 1114, 1122  
 Kilby 995  
 Kimball 63  
 Kirby 1377  
 Kirchhoff 162  
 Kirchner 1494, 1514  
 Kirk 710  
 Kistiakowsky 385  
 Kistler 1437

Kitchener 1389, 1481  
 Klein 311, 923, 967, 969, 972  
 Kleist 1328  
 Klevens 419, 440, 447  
 Kloetzel 1090  
 Knapp 132  
 Knecht 91, 338, 504, 1163, 1530  
 Knibbs 183  
 Knight 523, 525, 526, 721, 725, 736—  
 738, 935  
 Knoevenagel 238  
 Knorr 705, 1152  
 Knott 1157, 1313, 1322, 1338, 1373  
 Knowles 1078  
 Koch 397, 793, 1488, 1510  
 Kochendoerfer 1339  
 Kodak 25, 39, 142, 241, 455, 457, 481,  
 485, 534, 693, 732, 734, 735, 738,  
 739, 914, 922, 923, 926—928, 931,  
 933—935, 1169, 1310, 1313, 1315,  
 1317, 1320, 1322, 1323, 1326, 1328,  
 1330, 1332, 1334, 1337, 1338, 1340,  
 1373, 1379, 1506  
 Köberle 1139, 1141  
 Kögl 892  
 Köhler K. 478  
 Köhler L. 1251, 1266  
 Koelsch 260  
 König 108, 140, 222, 478, 484, 1257,  
 1315, 1328, 1329, 1340  
 Koenigs 1368  
 Koestler 311  
 Kohn 491  
 Kokatnur 89  
 Kolthoff 498, 504, 841  
 Komarowsky 948  
 Koppers Co. 57  
 Korbishley 754  
 Korenmann 948  
 Kornfeld 495  
 Kornreich 1002  
 Kortüm 408  
 Koslowsky 1308, 1326  
 Konstanecki 173, 489  
 Kotake 55  
 Kracker 672  
 Krahenbuhl 344  
 Kränzlein 988  
 Krannichfeldt 1358  
 Krase 161  
 Kratky 307  
 Krebsler 199  
 Kremann 204  
 Kriebler 133 и сл.  
 Krishna 749  
 Krollpfeiffer 1396  
 Krüger 1443  
 Krzikalla 774  
 Kudva 452, 638, 1008

Kuhlmann 29, 30, 87, 275, 318, 525,  
 527, 528, 580, 609, 617, 680, 731, 736,  
 797, 798, 1031, 1039, 1042—44, 1200  
 Kuhn H. 204  
 Kuhn J. M. 343  
 Kuhn R. 494, 498, 892, 918, 1157, 1333  
 Kuhn W. 401  
 Kumentat 1323  
 Kumlner 408  
 Kunc Jr. 107  
 Kunz 988, 1086, 1139, 1141  
 Kushner 401  
 Kvalnes 184, 239, 581  
 Kyrides 1104, 1370

Ladenburg 260, 1505  
 Lagodzinski 176  
 Lake 62  
 Lal 1313  
 Lambert 1355  
 Landis 906  
 Landolt 722, 1243, 1405  
 Lantz 75, 77, 789, 792, 879, 881  
 Lapworth 740  
 Lassetre 625, 1468  
 Lalkiewicz 681  
 Latreille 305  
 Lauer 79, 114, 191, 193, 494  
 Laurent 211  
 Law 901  
 Lawler 259  
 Lawlor 171  
 Lawrie 345, 679  
 Lead 1384  
 LeBaron 70  
 Lecher 116, 272, 275, 532, 695, 796,  
 799, 1022, 1034, 1105, 1205  
 Lederer 743, 1488, 1510  
 Lee H. R. 112, 966, 1105  
 Lee J. A. 136  
 Lee R. J. 61  
 Leekley 1377  
 Le Fèvre 257, 274  
 Lehmann 51, 216  
 Lehmiecke 841  
 Leigh 97, 512  
 Leiserson 70  
 Leitch J. W. and Co. 28  
 Lemm 523, 1443, 1445  
 Lenher 503, 860, 1443, 1452  
 Lenoir 1510  
 Leonard 1535  
 Lepetit 1233  
 Le Rosen 1495  
 Lester 1205  
 Leuch 277, 281  
 Leuck 177  
 Levi 1456, 1513  
 Levin 457, 744, 748

Levine 170  
 Levinstein Ltd. 27, 589, 677  
 Levy 28, 172, 1493  
 Lewis C. E. 610  
 Lewis C. W. 705  
 Lewis G. N. 378, 382, 411, 413, 416,  
 1391, 1428  
 Lewschin 1390  
 Leyes 135  
 Libermann 183  
 Liddell 625  
 Liebermann 183, 1101  
 Liebafsky 948  
 Liebig 162  
 Lifschitz 1393, 1400  
 Linch 812, 814, 1300  
 Linstead 1278, 1280, 1282—84, 1286—  
 88, 1292, 1296, 1513  
 Lipkin 413, 1428  
 Lips 1008  
 Liston 823  
 Little 1412  
 Livingston 1428  
 Livingston A. 1015, 1018, 1019, 1023,  
 1061  
 Livingston R. 406, 1387, 1413  
 Lewellyn 388  
 Locke 162  
 Locke 542  
 Lodge 977, 978, 981, 983, 984, 986,  
 1061, 1066, 1360  
 Löfgren 53  
 Long 609, 705  
 Longuet-Higgins 384, 1474  
 Lonsdale 1282, 1463  
 Lothrop 472  
 Lotichius 1163  
 Loveluck 1012  
 Lowe 381, 977, 981, 1280, 1286 и сл.  
 Lowenstein-Lom 54  
 Lowry 41, 42, 311  
 Lowy 111, 112, 943  
 Lubs 251, 266, 843, 1218  
 Ludwig 164  
 Lührmann 395  
 Lüttringhaus 305, 1101, 1137  
 Lulek 943, 977, 1040, 1041, 1068, 1139  
 Lumsden 983, 984, 986, 1164, 1360  
 Lundgren 309  
 Luther 1195  
 Lycan 1078, 1123  
 Lyle 1385  
 Lynch 77, 140, 805  
 Lynn 857  
 Lythgoe 485  
 Lytle 991, 1123, 1362

Maccoll 383, 439  
 Mac Gregor 744

Machemer 1157  
 Macht 312, 553  
 Mackenzie 480, 609  
 Mackenzie-Richards 1402  
 Madaras 62  
 Maddamo 381  
 Magel 413  
 Magill 243  
 Magrath 867  
 Maguire 72  
 Mahadevan 253  
 Mahal 486, 848  
 Mahoney 1435  
 Maier 264, 276, 489  
 Main Smith 623, 632  
 Majer 1315, 1324  
 Major 120  
 Maki 1074, 1079, 1101, 1106, 1112, 1114, 1117, 1122  
 Malmberg 1492, 1497  
 Manchester Oxide Co. 798 и сл.  
 Manchot 1416  
 Mangini 770  
 Mann 440, 1353  
 Mansfeld 1125  
 Marek 169  
 Maren 860  
 Marietta Dyestuff Co. 29  
 Mark 1433, 1438, 1460  
 Markert 121  
 Markush 268, 272, 275, 799, 1463  
 Marney 1534  
 Marriott 268, 952, 984  
 Marschalk 944, 1117, 1205  
 Marschall 156  
 Marsden 127, 222, 257, 274, 465  
 Marsh 296  
 Marshall P. G. 944, 948  
 Marshall W. J. 1434  
 Martin A. J. P. 1477, 1512, 1514  
 Martin A. R. 1436  
 Martin D. D. 216  
 Martin E. L. 1379  
 Martina 679  
 Martinet 374, 1149  
 Martynoff 493  
 Marvel 120, 224  
 Maryott 843  
 Mason 92, 153, 479, 874, 885, 1088, 1398  
 Masson and Sons 277  
 Masschalk 199  
 Massuyama 1505  
 Mater 813  
 Mathes 136  
 Mathewson 995, 1487  
 Mathieson Alkali Works 1416  
 Mathur 260

Matsen 65, 398  
 Matter 660  
 Mattiello 350, 800, 1402  
 Mattox 66  
 Mauersberger 294  
 Maurina 909  
 Mauthner 1248  
 Max 1041, 1066 и сл.  
 Maximilian 1237  
 Maxted 121  
 May O. E. 140  
 May P. 914  
 May R. 57  
 Mayer 193  
 Mayer F. 88, 847, 1100, 1136  
 Mayer H. 617  
 Mayer W. W. 272  
 Mayer-Pitsch 407  
 Maynard 272  
 Mayzner 268, 272  
 Mazumdar 1222  
 McBain 777, 1437  
 McBee 245  
 McCormack 147  
 McElvain 244, 609  
 McGookin 131  
 McGrew 311  
 McIlwain 892  
 McKee 155  
 McKinsty 1355  
 McKusick 142  
 McLeod 1399, 1450  
 McMurry 447 и сл.  
 McNally 457, 732, 734, 914, 928, 1169  
 McQueen 482, 1377, 1379  
 Mecheels 1449  
 Mechel 728  
 Meek 377, 948  
 Meerwein 260  
 Mees 879, 1305, 1317, 1323, 1374  
 Meggers 1317  
 Meggy 1429, 1480  
 Mehta B. 1369  
 Mehta D. N. 1417  
 Mehta P. R. 751  
 Mehta T. N. 273, 743, 751  
 Meidinger 1307  
 Meinhard 1494  
 Meitner 329  
 Melander 89  
 Meldola 258  
 Meldrum 140  
 Mellon 1532  
 Mendoza 565, 599, 600, 648, 693, 699, 702  
 Merck 1379  
 Merian 1255  
 Merkel 424  
 Merola 1432

Mersereau 1523  
 Merte 1237  
 Mertel 1090  
 Mertelsmann 72  
 Merz 1416  
 Metcalfe 658  
 Metzner 202  
 Meunier 305, 1412, 1492  
 Meyer H. 1414  
 Meyer H. K. 1117  
 Meyer K. 1126, 1129  
 Meyer K. H. 140, 245, 307, 1433, 1460  
 Mhatre 1418, 1437  
 Michael 1494  
 Michaelis 110, 382, 880, 909, 997  
 Michaud 916  
 Michels 813  
 Middleton 1338  
 Mieg 1030, 1034, 1207  
 Mikhailenko 304  
 Miles 1261  
 Millen 89  
 Miller A. 1067  
 Miller E. C. 514  
 Miller J. 272, 275, 1463  
 Miller J. A. 514  
 Miller S. E. 494  
 Millet 1396  
 Milligan 793  
 Mills J. A. 183  
 Mills W. H. 472, 1310, 1311, 1313, 1314, 1340  
 Millson 333, 336, 605, 633  
 Mine 1079  
 Minor 1436  
 Minsk 534  
 Mirza 850  
 Misslin 253  
 Mitchell H. V. 489  
 Mitchell J. A. 66  
 Mitter 193, 952  
 Mizushima 303, 1477  
 MLB 23, 24, 27, 29, 104, 140, 162, 201, 454, 485, 540, 541, 544—546, 550, 575, 576, 580, 585, 586, 590, 594, 595, 629, 693, 700, 702, 710, 747, 817, 819, 820, 854, 862, 878, 889, 901, 910, 911, 913, 941, 943, 950, 955, 959, 989, 1025, 1028, 1030, 1051, 1094, 1161, 1167, 1221, 1228, 1232, 1277  
 Modak 745, 775  
 Möhlaus 1248  
 Mohrman 120  
 Moncrieff 346  
 Monsanto Chemical Co. 67, 84, 1370  
 Montecatini 30, 224, 1292, 1293, 1295  
 Montonna 71  
 Mooradian 605

Moore 105, 1367  
 Morey 1440  
 Morgan G. T. 27, 60, 67, 102, 128, 132, 133, 199, 490, 621, 623, 632, 1212  
 Morgan J. F. 251, 484  
 Morgan W. H. 1155  
 Morgenroth 866  
 Morris 424, 1465  
 Morse 64  
 Morton 445, 1198  
 Morton A. A. 822  
 Morton J. 989  
 Morton R. A. 364, 912  
 Morton Sundour Fabrics 1198  
 Morton T. H. 993, 1412, 1437, 1440, 1443  
 Moser 1293  
 Moualim 252, 265, 743  
 Mounier 1395  
 Moy 60  
 Mühlmann 1125  
 Müller 412, 734, 1098  
 Müller A. 1479  
 Müller E. 260, 1090, 1121 и сл.  
 Müller J. 999, 1413  
 Müller W. 58, 494  
 Mueller 109, 144, 1308, 1376  
 Münz 680  
 Muhlhausen 1396  
 Muhr 255  
 Mukherjee 1514  
 Mullen 278  
 Mulliken 397, 421, 444, 447  
 Mullin 725  
 Murphy 668, 705  
 Murray 277, 278, 356  
 Musser 142  
 Muth 1237  
 Nabar 1417—19  
 Nadel 1249  
 Nagai 1101, 1106, 1115, 1117  
 Nakanishi 1117  
 Nakayama 193  
 Nanai 147  
 Narasimhan 1437  
 Natanson 1307  
 Nathan 397  
 National Aniline Co. 29, 81, 92, 140, 170, 192, 199, 200, 214, 222, 316, 318, 319, 321, 642, 676, 990, 992, 993, 1093, 1109, 1152, 1218, 1219, 1227  
 Nawiasky 259  
 Neale 1430, 1436, 1443, 1444—46, 1448, 1451  
 Neergaard 1400  
 Neil 896

Nelson 92  
 Neovins 1132  
 Neresheimer 1060, 1101  
 Nestler 1492  
 Neuweiler 1417  
 Nevell 1436  
 Nevrier 311  
 New 183  
 Newman 1096, 1003  
 Newport Chem. Corp. 943  
 Newport Co. 1108  
 Newton 116  
 Nicholls 1506  
 Nichols 64  
 Nierenstein 1367  
 Nies 695, 702, 705  
 Nilssen 452  
 Nishi 1263  
 Nisson 826  
 Nixon 188, 472  
 Noble 1284  
 Nodder 1411  
 Noelting 258, 260, 1162  
 Nordhammer 1384  
 Norman D. J. 277  
 Norman G. M. 469  
 Norman S. 1218  
 Norris 66  
 Norsk Hydroelektrisk Kvaelfstof A.-S.  
   534  
 Norton 144  
 Noyes 1387  
 Nys 1308, 1344  
  
 Ochsner 191, 1051  
 Ochwat 912, 943, 1110  
 O'Connell 309  
 Oddo 263  
 Ogata 1323, 1332, 1342  
 Ogilvie 1093, 1109  
 Okajima 1440  
 Oldham 658  
 Olivier 916  
 Olney 294  
 Olpin 457, 901, 929, 930, 935  
 Olsen 69, 77  
 O'Neal 1293  
 Orchin 424, 1089, 1090  
 Ordisch 1310  
 Orem 272, 796  
 Oshima 178  
 Othmer 89, 135, 860  
 Ott 1432 и сл.  
 Otto 55  
 Overbaugh 1100, 1101  
 Overhof 906  
 Owen 345  
 Owens-Corning Fiberglas Corp. 312  
  
 Page 312  
 Paine 478  
 Pakschwer 1388  
 Pal 1440  
 Palacios 912  
 Palfreeman 183  
 Palmer F. S. 1287  
 Palmer G. D. 1216  
 Palmer K. J. 390  
 Pandit 1105, 1107, 1121, 1475  
 Paneth 1440  
 Panse 216, 487, 1503  
 Pariser 406  
 Parker 275, 532, 695, 798, 799, 1381  
 Parkes 94, 473  
 Parkin 1366  
 Parkinson 1300  
 Parks 170  
 Parnas 186  
 Parr 1513  
 Parrett 111  
 Partridge 1513  
 Pasdermadjian 238  
 Pastac 453  
 Patel G. K. 1401, 1403  
 Patel D. M. 773  
 Patel M. M. 140  
 Patni 1211  
 Patterson 85  
 Pauling 421  
 Pauson 1367  
 Payne 1532  
 Pechmann 490  
 Peirce 1435  
 Pellegrini 154  
 Penn 534  
 Penn. Coal. Prod. Co. 140  
 Perkin A. G. 847, 940, 941, 949, 1101,  
   1125, 1148  
 Perkin W. H. 736  
 Perkin 18, 922, 940 и сл.  
 Perkins 177, 969, 1104, 1108, 1117,  
   1121, 1227  
 Perrot 234  
 Perry 344  
 Peryman 333  
 Pestemer 397  
 Peter 1019  
 Peterhauser 1208  
 Peters F. N. 240  
 Peters L. 1356  
 Peters R. H. 311, 1434, 1444  
 Petersen 722  
 Peterson 460  
 Petrow 1313  
 Pfitzinger 1249  
 Pfitzner 623  
 Pharma-Chemical Corp. 268, 272, 275,  
   676, 799, 1436

Philippi 467  
 Philips Gloeilampenfabr., N. V. 282  
 Philips Lamps 282  
 Phillips 303, 814, 1161  
 Pianka 1375  
 Pickett 424  
 Picus 1340  
 Pieth 156, 703  
 Piggott 970, 985, 1188, 1323, 1330  
 Ping Chen 501  
 Pinte 1386, 1396  
 Piper 407, 510  
 Plant 66  
 Platt 419, 440, 443, 447  
 Plotnikow 1387  
 Pokorny 768  
 Polak 150  
 Pollak 1195, 1249  
 Polya 493  
 Poma 154  
 Pope 1313, 1340  
 Popkin 160  
 Porter P. K. 224  
 Poser 281  
 Potter 65  
 Pracejus 1385  
 Prael 1207  
 Pratt D. D. 27, 60, 102  
 Pratt L. S. 350  
 Pratt M. G. 941, 1523  
 Preston 294, 780, 1427, 1437, 1440,  
   1473  
 Price 398  
 Pringsheim 1390  
 Pritchard 1101  
 Probert 1410  
 Probst 904  
 Prosen 440  
 Pull 928  
 Pullman A. 398, 419, 438, 1475  
 Pullman B. 419, 472, 473, 1475  
 Pummerer 1169, 1174, 1194 и сл.  
 Purgotti 95  
 Purves 1435  
 Putnam M. E. 135  
 Putnam S. T. 190  
 Pyman 842  
  
 Quaife 492  
 Quensel 1442  
 Qureshi 1417  
  
 Rabinovitch 1399  
 Race 638  
 Radu 1440  
 Raistrick 487, 952, 953, 1506  
 Raiziss 145  
 Rajagopalan 152, 214  
 Ramachandran 486, 488, 573, 763, 777  
  
 Raman 417  
 Ramart-Lucas 374, 408, 494, 495, 810  
 Ramsay 295, 302  
 Ramsey 85  
 Randall 1041, 1066 и сл.  
 Rangaswami 472  
 Rao E. L. 1392  
 Rao N. R. 775, 848, 996, 1469, 1499,  
   1507  
 Raphael 420  
 Rasch 943  
 Rath E. 1086  
 Rath E. J. 751  
 Rathbone 1315, 1316, 1338  
 Ratner 1501  
 Rattee 523  
 Ratti 1206  
 Ray 934  
 Read Holliday and Sons 27  
 Reading 533, 1445  
 Reconstruction Finance Corp. 242  
 Reddellien 250  
 Redston 1525  
 Reed C. F. 238  
 Reed H. C. 62  
 Reed K. I. 1341  
 Reed Wm. R. 88  
 Reeves 1435  
 Reggel 424  
 Reich 1505  
 Reichart 792  
 Reichel 63, 281  
 Reichmann 491  
 Reid E. E. 66, 958, 1044, 1239  
 Reid J. D. 805  
 Reilly 254, 256, 490  
 Reimann 373, 1506  
 Reimer 1393  
 Reis 1155  
 Reisz 1195  
 Remington 1480  
 Reppe 242  
 Retze 1086  
 Reuss 1169  
 Reuter 650  
 Reutter 1482  
 Revukas 501  
 Reynolds B. M. 161  
 Reynolds H. H. 192  
 Reynolds W. B. 504, 581  
 Rheinboldt 1487  
 Rhodes 64, 92, 134  
 Richards 1467  
 Richardson D. H. 147  
 Richardson G. Mc. G. 251  
 Richardson T. 1005  
 Richter D. 936, 955  
 Richter L. 77, 600  
 Rideal 1449

- Ridge 1417  
 Riegler 263  
 Riecke 397  
 Rieman 1506  
 Riemer 204  
 Riester 1322, 1350  
 Riesz 1018, 1249  
 Riley 1293  
 Rintelman 1050, 1144  
 Ris 1535  
 Ristic 1090  
 Ritter 1249  
 Rivat 1385  
 Roberts C. L. 145  
 Roberts D. C. 244  
 Roberts J. C. 1513  
 Robertson J. M. 493, 1283  
 Robertson W. W. 65, 398  
 Robinson C. 504, 1441  
 Robinson G. 1515  
 Robinson G. M. 153  
 Robinson J. K. 424  
 Robinson R. 153, 179, 451, 487, 850, 952, 1101  
 Robitschek 38  
 Robson 977, 1108  
 Rodd 774, 814, 1149, 1188, 1323, 1330, 1342, 1364, 1384  
 Rodebush 386, 424, 622, 1483  
 Roe 1165  
 Roedel 257  
 Rogers 483, 1371 и сл.  
 Röhms and Haas Co. 121, 248  
 Roka 1101  
 Rollefson 1387  
 Rolleston 170  
 Rollett 1018  
 Rollman 170  
 Rose 301, 503, 1007  
 Rosenblatt 1513  
 Rossander 500, 527, 569, 581, 668, 705  
 Rossini 440  
 Rota 1487  
 Rout 89  
 Rowe 18, 113, 145, 213, 268, 345, 455, 457, 501—503, 534, 558, 580, 601, 638, 645, 744, 748, 749, 754, 778, 786, 793, 934, 962, 1001, 1043  
 Rowen 1436  
 Roy 121, 490  
 Royer 333, 336, 607, 633, 992, 1536  
 Ruck 912  
 Rudow 1443  
 Rueggeberg 166  
 Rütgerswerke 1086  
 Ruff 276  
 Ruggli 132, 207, 225, 494, 507, 776, 1028, 1456, 1498, 1531  
 Ruiz 1498  
 Rummel 1443  
 Ruppelt 1368  
 Russell 93  
 Rutherford 1436  
 Sachs 103, 113, 218  
 Sadasivan 1414  
 Sager 843  
 Sagmanli 260  
 Saint-Rat 916  
 Sako 1088  
 Salminen 1376  
 Salvia 912  
 Salvin 456, 731, 924  
 Sander 1157  
 Sanderson 724  
 Sandin 857  
 Sandmeyer 1170  
 Sandor 493  
 Sandoz 27, 29, 117, 217, 275, 298, 316—321, 470, 471, 477, 478, 525, 528, 565, 573, 575, 592, 604, 616, 618, 642, 648, 676, 679, 680, 683—685, 693, 695, 697, 720, 791, 817, 914, 919, 922, 931, 932, 958, 966—969, 975, 977, 978, 982, 985, 989, 1019, 1020, 1061, 1221, 1233, 1235, 1294, 1297  
 Sanguinetti 863  
 Sansin 65  
 Sapp 514  
 Sarkar 298  
 Sasayama 167  
 Sathe 849  
 Saunders 262, 736, 796 и сл.  
 Saville 311, 336  
 Sawyer 1523  
 Scalera 1032, 1033, 1037, 1105, 1117, 1122, 1146, 1205, 1360  
 Scanlan 77  
 Schaarschmidt 1052  
 Schaefer 811  
 Schapiro 260  
 Scharwin 1388  
 Schedler 523, 616  
 Scheel 770  
 Scheibe 412, 1310  
 Scheidegger 734  
 Schetty 198  
 Schiertmann 259  
 Schiffner 88  
 Schirmmelschmidt 489  
 Schindhelm 474  
 Schirm 774, 1449  
 Schirmacher 1110  
 Schlesman 133  
 Schlichting 1106  
 Schmelzer 1237  
 Schmerling 66  
 Schmid 255, 551, 1367  
 Schmidt 79, 225, 264, 276, 282, 943, 948, 1037, 1136, 1237, 1377  
 Schmiedel 274  
 Schmitt 479, 797  
 Schmutzler 860  
 Schneider 311, 1155, 1328, 1374  
 Schnitzspahn 266  
 Schnurmann 381  
 Schön 58, 892  
 Schoental 1390, 1497  
 Scholefield 282, 1401, 1403, 1404, 1413, 1417, 1427  
 Scholl 117, 165, 1068, 1071, 1088, 1091, 1093, 1096, 1098, 1102, 1117, 1119, 1122, 1125, 1126, 1129, 1130, 1132, 1270  
 Schollkopf Aniline and Chemical Co. 28  
 Schooley 843  
 Schoutissen 251, 253, 463  
 Schramek 503  
 Schramm 144, 254, 309  
 Schreiber 680  
 Schreier 1474  
 Schroeder 680  
 Schröter 276  
 Schroeter 97, 142, 179  
 Schubert 709, 1212, 1249  
 Schultis 474  
 Schultz 940  
 Schulz 1374  
 Schumacher 672  
 Schutz 1227  
 Schwartling 1507  
 Schwartz 344  
 Schwarzenbach 406  
 Schwarz's Essencefabriken 150  
 Schwenk 79, 193, 1075, 1115, 1130  
 Schwenke 179  
 Scott E. J. Y. 1390  
 Scottish Dyes 919, 940, 1105, 1109, 1198, 1278  
 Seaman 119, 144  
 Sease 282, 1494  
 Sedlmayr 1096  
 Seer 165, 1088, 1093, 1102, 1117, 1270  
 Segal 1533  
 Segel 144, 254  
 Seibert 1384, 1386  
 Seidel 1449  
 Seka 109  
 Sekora 307  
 Selby 1513  
 Selden Co. 167, 170, 1104  
 Seligman 493  
 Selling 1523  
 Semard 744  
 Semper 435, 807, 1381  
 Sen 490, 1413  
 Sen Gupta 1413  
 Senseman 172  
 Service 940  
 Seshadri 472, 848, 951  
 Seuffert 204  
 Seyde 1248  
 Seyewetz 213  
 Seymour 117, 456, 457, 924, 928, 935, 961  
 Shafer 582, 610  
 Shah B. V. 774  
 Shah K. H. 179, 849, 996, 1265, 1499, 1507  
 Shah S. M. 452  
 Sharing 336, 931  
 Shaw 1041  
 Shedlovsky 1506  
 Sheehan 216  
 Shell Development Co. 108  
 Shepherdson 727, 1011  
 Sheppard 274, 382, 1355  
 Sherman 294  
 Shermann 384  
 Shibata 1263, 1513  
 Shimada 1074  
 Shine 153  
 Shingu 494  
 Shockey 1435  
 Shorey 178  
 Shreve 103, 122, 254  
 Sideris 452  
 Sidgwick 435  
 Siebert 494  
 Siegel 309  
 Siegfried 950  
 Sieglitz 650  
 Siegrist 1374  
 Sievenpiper 943  
 Signer 306  
 Silberman 1505  
 Silbermann-Martyncewa 1505  
 Silberrad 174  
 Silverman 343  
 Simon 467  
 Simons 1501  
 Simonsen 1101  
 Simpson W. A. 69, 77  
 Simpson W. T. 1307  
 Singh 1393  
 Singletery 363  
 Singu 630  
 Sircar 880  
 Sirur 1280  
 Sisley 488, 1385  
 Skinner 1386, 1482  
 Sklar 438, 442  
 Skogseid 534  
 Slack P. F. 127



Slack R. 127  
 Slinger 928, 931, 974, 1097  
 Slotta 128  
 Sloviter 896  
 Smakula 424  
 Smet 1323  
 Smiles 1393  
 Smith A. L. 305, 1481  
 Smith C. 113, 201  
 Smith C. H. 1374  
 Smith E. W. 1395  
 Smith G. N. 1513  
 Smith J. C. 984  
 Smith J. E. 503, 1443, 1452  
 Smith J. L. B. 1340  
 Smith L. A. 1332  
 Smith W. 958, 1044, 1078  
 Smyth 401, 969, 1034, 1039  
 Snell 707, 1533  
 Snow 258  
 Société Rhodiaceta 920  
 Société des usines chimiques Rhone-Poulenc 139  
 Society of Dyers and Colourists 346, 999, 1535  
 Solomon 282  
 Solvay Dyes 28  
 Solvay Process Co. 133, 272  
 Somerville 1367  
 Sommer 1386  
 Sone 1051  
 Sonnerskog 1435  
 Soutar 1078  
 South Metropolitan Gas Co. 66  
 Spaans 1163  
 Spaeth 1513  
 Spark 1513  
 Sparks 670, 678  
 Spatz 166  
 Speakman 213, 308, 638, 1477, 1479, 1481  
 Spealman 1417  
 Speck 203  
 Spees 863  
 Spencer D. A. 276, 356  
 Spencer G. 264  
 Spencer G. D. 1101  
 Spiegler 747  
 Spilker 67  
 Spoerri 1340  
 Sponagel 97  
 Sprague 434, 1321, 1328, 1330  
 Sprent 192  
 Sprung 71, 179, 282, 1376  
 Stadtman 1491  
 Stäuble 1498  
 Stallman 993, 1025, 1112, 1113, 1200, 1206 и сл.  
 Stammers 1340

Standard Oil Co. 62 и сл.  
 Standing 1440, 1441, 1445, 1448  
 Stanier 66  
 Stanley 1381  
 Stark 193  
 Starkie 345  
 Staud 143  
 Stauffer 728  
 St. Denis 29, 275, 789, 881, 1213, 1217, 1224, 1235  
 Stead 351  
 Steck 441  
 Steiger 1227  
 Steigmann 550  
 Steimle 258  
 Stein 276  
 Steiner 1024  
 Steinhardt 1479, 1482  
 Steinkopf 1172  
 Stephen H. 172  
 Stephen W. E. 525, 977  
 Sternbach 1187  
 Steuer 1162  
 Stevens D. R. 55  
 Stevens J. R. 822  
 Stevens L. E. 1402  
 Stewart H. W. 1037  
 Stewart L. R. 1211  
 Stiehler 880  
 Stiles 366  
 Stillings 1388  
 Stilmar 1020, 1047, 1098, 1139  
 Stirton 111  
 Stobbe 1393 и сл.  
 Stocker 1535  
 Stockmann 147  
 Stocks 774, 812  
 Stone 997  
 Story 941  
 Stott 1479  
 Stoves 1476  
 Strack 892  
 Straessle 306  
 Strafford 64, 106, 1163  
 Strain 693, 1488, 1504  
 Strait 408  
 Straub 156, 157, 617  
 Streck 266  
 Streiff 494  
 Stringfellow 1436, 1443 и сл.  
 Strouse 1218 и сл.  
 Stubbings 64, 1163  
 Stubbs 172  
 Sturm 234  
 Su 1440  
 Subramanian 951  
 Suggate 1320  
 Sumpter 1170  
 Sundberg 144

Sunthakar 1012, 1139, 1424, 1469  
 Surrey 892  
 Susich 1523  
 Suter 70, 1020  
 Sutherland 274  
 Sutter 1017  
 Sutton 391  
 Suzuki 744  
 Swann Research Corp. 160  
 Swanton 1367  
 Sweet 1355  
 Sylvester 1386  
 Szarvas 493  
 Takamatsu 306  
 Takito 1513  
 Talavdekar 749, 774, 780, 1021  
 Tamamushi 1282  
 Tanaka 1069, 1513  
 Tanasesku 1155  
 Tattersfield 309  
 Tatum 930—932, 958, 970, 974, 981, 985, 1011  
 Taussig 198  
 Taylor A. H. 1385  
 Taylor E. R. 53  
 Taylor F. J. 264  
 Taylor G. M. 767  
 Taylor T. W. J. 435  
 Taylor W. S. 708  
 Teague 1165  
 Teegan 254  
 Teeters 144  
 Ter Horst 186  
 Terres 118  
 Textron Inc. 932  
 Thiess 900  
 Thomas 302, 382  
 Thomas C. A. 193  
 Thomas G. D. 385  
 Thomas H. A. 993  
 Thomas J. 940, 1012, 1078, 1096, 1105, 1109, 1198, 1278  
 Thomas R. J. 70  
 Thommen 1535  
 Thompson 486  
 Thompson H. W. 1467  
 Thompson T. R. 1341, 1355  
 Thomson 955, 1105, 1109, 1269, 1275  
 Thomson G. H. 796  
 Thomson R. F. 1078, 1096  
 Thomson R. H. 917  
 Thomson R. H. K. 309  
 Thornton 1302  
 Thorpe 988, 1149, 1278, 1287, 1513  
 Thosar 273, 751  
 Thurston 534, 658  
 Tieman 164

Tilak 179, 940, 953, 1061, 1080, 1107, 1195, 1265, 1269  
 Timell 1435  
 Tinker 222, 747, 1025  
 Tiselius 1488, 1492  
 Tishler 893  
 Todd 485, 1295  
 Tohmatsu 1282  
 Tolbert 381, 416  
 Tolman 992  
 Tomlinson 530  
 Tomoika 814  
 Tono 1122  
 Topham 1210  
 Torinus 1367  
 Tough 1384  
 Tuschhof-Vtorov 1241  
 Traill 309  
 Treibs 1281  
 Trepagnier 670, 796  
 Treppenhauer 67  
 Trosken 680  
 Trueblood 1492, 1497  
 Tucker 1090  
 Tulagin 1376  
 Tull 1376  
 Turek 1292  
 Turner G. 97  
 Turner H. A. 780, 1404, 1413, 1417—19, 1427, 1504  
 Turner H. S. 253, 1414  
 Turski 103, 205, 1108  
 Tyrer 72, 184  
 Udupa 147  
 Ueno 744, 778  
 Ulich 1104  
 Ullmann 176, 186, 188, 191, 238, 937, 1051, 1130  
 Ulmer-Plenk 467  
 Unger 906, 1275  
 United Alkali Co. 192  
 Universal Oil Products Co. 66  
 Uppal 573  
 Urquhart 1436, 1446  
 U. S. Industrial Alcohol Co. 125  
 Vaala 66  
 Vadasz 1090  
 Wakil 229  
 Valk 178  
 Valko 1001, 1429, 1441, 1482  
 Van Alphen 1157, 1167, 1401  
 Van Loo 305  
 Van Nostrand 1388  
 Vannotti 199  
 Van Schaack Jr. 66  
 Van Vleck 384  
 Van Zandt 253

Varma 99  
 Vaughen 215  
 Veibel 143  
 Venkataraman 179, 216, 252, 344, 354,  
 419, 452, 486—488, 573, 743, 746,  
 751, 763, 769, 777, 848, 849, 940,  
 953, 996, 1008, 1012, 1018, 1061,  
 1080, 1107, 1195, 1265, 1424, 1429,  
 1448, 1499, 1503, 1507  
 Verkade 147  
 Verneuil 174  
 Vesce 793  
 Vesely 132  
 Vetter 58  
 Vickers 1302, 1445  
 Vickerstaff 311, 336, 1384, 1429, 1434,  
 1443, 1445, 1482, 1484, 1507, 1533  
 Vidal 1213, 1235  
 Viera 1003  
 Vinet 1492  
 Vittum 1379  
 Vlies 1228  
 Vlugter 906  
 Vogel 659, 1390  
 Vogt 156, 240, 967, 969  
 Vollmann 1086, 1365  
 Volpi 494  
 Voorhies Jr. 107  
 Vyas 1418  
 Wachtel 1507  
 Waddington 1234  
 Wadman 1507  
 Wadsworth 61  
 Wahl 166, 881, 936, 1317  
 Wainer 813  
 Wakelin 308  
 Wald 364  
 Waldmann 193  
 Waldron 62, 1104  
 Walker J. 98, 132, 179, 253  
 Walker B. Y. 138  
 Walker F. A. 800, 1403, 1530  
 Walker R. D. 1355  
 Wall 780  
 Wallach 169  
 Wallenfels 918  
 Wallis 1505  
 Walls 67  
 Wallwork 764  
 Walsh 266, 447 и сл.  
 Walter 424  
 Waly 1427  
 Wang 1090  
 Ward Jr. 1438  
 Ward E. R. 90, 98  
 Ward G. C. 731  
 Ward Blenkinsop and Co. 569  
 Wardle 301  
 Wardleworth 977, 979  
 Wark 636  
 Warren 160, 1100  
 Warwicker 1445  
 Wassermann 424  
 Waterman 278  
 Waters E. 768  
 Waters W. A. 261, 262, 1416  
 Watson E. R. 374, 377, 948, 1222  
 Watson R. 202  
 Watt 82  
 Watts 1342  
 Waugh 534  
 Wawiasky 1130  
 Weber 1120, 1196, 1401, 1443  
 Wedekind and Co. 937  
 Weidenhagen 480  
 Weiland 112, 192, 943, 993  
 Weinland 204  
 Weinmayr 57, 192  
 Weiss 61, 747, 1105, 1296, 1399, 1416,  
 1428, 1515, 1529  
 Weissberger 110, 277, 1376  
 Weissenbach 75  
 Weizenböck 1088  
 Weizman 260  
 Weizmann 497  
 Welch 556, 1356, 1532  
 Welcher 353  
 Wells 1384  
 Welsh 132  
 Welty 170  
 Wender 1513  
 Werner 259  
 Weselsky 486  
 West 530, 610  
 Westall 1513  
 Westheimer 89, 144, 254  
 Whalley 616  
 Wheeler 848  
 Wheland 384, 1465  
 Whelen 98, 969, 975  
 Whinfield 312  
 Whistler 1492  
 Whiston 177  
 White 336, 1326, 1328, 1332, 1340,  
 1345, 1494, 1513  
 Whitmore 177, 501  
 Whittaker 300, 533, 676, 1236, 1386,  
 1404, 1450, 1527  
 Wibaut 84, 160  
 Widmer 952  
 Wiegand 424  
 Wieland 58, 440  
 Wieners 1034, 1207  
 Wiesemann 1121  
 Wiest 272  
 Wiig 1307  
 Wilcock 300, 301, 533, 1236, 1527

Wilcoxon 134  
 Wilder 1019  
 Wilds 409  
 Wilke 1110  
 Wilkinson D. G. 935  
 Wilkinson J. W. 145  
 Willard 452  
 Williams 104  
 Williams A. F. 56  
 Williams A. M. 1436, 1446  
 Williams (Hounslow) 652  
 Williams J. W. 243  
 Williams M. B. 65  
 Williams S. H. 1003  
 Williams W. W. 1326  
 Williamson 424  
 Willis 254, 1445  
 Willischmidt 124  
 Willstaedt 553  
 Willstätter 186, 494, 890, 1367  
 Wilmanns 1338, 1350, 1374  
 Wilson C. D. 1337  
 Wilson C. V. 974  
 Wilson F. J. 744  
 Wilson R. H. 723  
 Wiltshire 1005  
 Winkel 494  
 Winkler 1126  
 Winslow 948  
 Winston 1513  
 Winter 1428  
 Winterstein 58, 1333, 1494  
 Wintersteiner 892  
 Winther 518  
 Winton 1315 и сл.  
 Wintringham 221, 747  
 Wiseman 245  
 Wishart 1311  
 Wistar 460  
 Withrow 218  
 Witt 73, 75, 479  
 Wittenberger 1069  
 Wohler 162  
 Wojcik 248  
 Wolbring 490  
 Wolfenstein 144 и сл.  
 Womble 308, 1003  
 Wood 296, 312  
 Wood A. A. R. 452  
 Wood C. 586, 1221, 1301, 1303 и сл.  
 Wood H. 156  
 Wood J. H. 141  
 Woodman 1488  
 Woodruff 301  
 Woodward 282  
 Woodward D. W. 1374  
 Woodward F. N. 245  
 Woodward H. E. 258, 309, 409, 455,  
 527, 1297  
 Wool Industries Research Association  
 305  
 Work 1462  
 Worrel 1513  
 Wrede 892  
 Wright J. 731  
 Wright J. M. 1284  
 Wright W. D. 356  
 Würker 1318  
 Wuertz 191, 923, 966, 967, 975, 1056,  
 1108, 1144  
 Wulf 625  
 Wulfi 67, 113  
 Wutke 1217  
 Wykypiel 1510  
 Wylam 1198  
 Wyler 811, 1292, 1293, 1364 и сл.  
 Wyman 1507  
 Wynne 76, 893  
 Yamaguti 915  
 Yarsley 1484, 1523  
 Yates 800, 938  
 Yokoyama 1508  
 Yoshino 813  
 Young C. A. 966, 1113  
 Young H. Y. 452  
 Zahn 912, 943, 1110  
 Zaugg 179  
 Zavisl 238  
 Zechmeister 421, 422, 493, 1488, 1501  
 Zeh 1317, 1318, 1328, 1330  
 Zehenter 174  
 Zemplen 936  
 Zenk 185  
 Zerweck 967, 1020, 1098, 1227, 1249  
 Zetterberg 484  
 Zibell 489  
 Ziegler 489, 1375  
 Zigeuner 489  
 Zincke 1117, 1318  
 Zink 1120  
 Zilscher 797  
 Zuckerman 793  
 Zühlke 1484, 1522  
 Zwilmeyer 797, 800

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

(Групповые названия красителей, их производные, комплексы, красители и краски специальных назначений, природные красители, минеральные красящие вещества, пигменты, лаки и т. д. см. Указатель красителей, стр. 1637—1664).

- Абсорбция красителя текстильным волокном** 1429—31, 1435, 1441, 1444, 1475
- Абсорбция прямых красителей целлюлозой** 1444, 1450 и сл.
- влияние соли 1445
- сульфогрупп 1469
- изменение с температурой 1448
- отношение абсорбции вискозой к абсорбции хлопком 1456—58
- полярность молекулы красителя 1449
- степень 1445
- уравнение диффузия — абсорбция 1445
- Автосоляная хромовая соль R** 596
- Автоматическая маскировка** 1379
- Адипиновая кислота** 136, 242, 309, 1377
- хлорангидрид 680
- Адсорбенты** 1491—93
- 1-Азабензантрон** 1146
- 11-Азабензантрон** 1087, 1145
- 11-Азабензантрон-3,4-дикарбоновая кислота** 1087, 1145
- Азапурфины** 1284
- 2-Азафлуорантен** 48
- Азацианины** 1353—55
- Азиновая циклизация** 877
- Азиновые красители** 105, 287, 871, 872, 874—876, 879, 880, 1214, 1228, 1523
- встречающиеся в природе 892 и сл.
- осернение 1227
- Азины** 871, 872, 874—876, 880
- Азлонь** 308
- Азоамны** 25, 105
- Азобензол** 151, 152, 154, 493, 535, 627, 1393, 1397, 1416, 1465, 1492
- хроматографирование 1501
- Азобензол-4,4'-дикарбоновая кислота** 1029 и сл.
- Азобензол-*n*-изоцианат** 1505
- 4-Азодифенил-4',4''-дикарбоновая кислота** 1014
- Азодное крашение** 752, 753, 760
- Азоксанизол** 156
- Азоксбензол** 151 и сл.
- Азоетины (основания Шиффа)** 120, 163
- 1,1'-Азонафталин-4,4'-дисульфокислота** 393
- Азонафтамины** 513, 524
- o*- и *n*-Азонафтолы** 497
- Азолот А** 325
- Азосалициловая кислота, хромовые комплексы** 24, 601
- Азосалициловые кислоты** 520, 588—593, 626, 636—638
- Азосочетание** 19 и сл.
- o*-алкилфенолов и *N*-ациламинол 478 и сл.
- аминонафтолов и их сульфокислот 475 и сл.
- в количественном анализе 492
- влияние заместителей в фенолах и аминах 470
- в растворе пиридина 476—478
- как метод упрочнения окраски прямыми красителями на волокне 673—675
- место сочетания 464
- механизм 460—464
- нафтолов и нафтиламинол 470—475
- оксицеллюлозы 487, 488
- по алифатическому или алициклическому углеродному атому 479—482
- природных фенольных красящих веществ 486, 487
- реакция вытеснения при 489—492
- с гетероциклическими соединениями 483—485
- скорость 766
- с углеводородами 482, 483
- с фенолами 464, 465
- шерсти и шелка 488
- Азофенил(ы)** 884, 885
- Азофенолы** 497, 1523
- Азулен** 45, 440
- Акридин** 43, 48, 50, 57, 187, 441, 864, 867, 1392
- хроматографирование 1494
- Акридиновая циклизация** 1139
- Акридон** 176, 1035
- Акридонилцерамидон** 1064 и сл.
- Акриловые эфиры** 242
- Акрилонитрил** 242
- Акрифлавин** 865, 866, 1510
- Акролен** 188, 1098—1100
- Аланин** 307, 1476
- Алая кислота** 230
- Албатекс РО 1007**
- Ализарин**
- галонирование 940, 941
- диметилловый эфир 940
- 1-метилловый эфир 941, 951
- 2-метилловый эфир 940, 949
- окисление 945
- производные 940
- β-сульфоэфир 940
- Ализарин-3,5-, 3,6-, 3,7-, 3,8-дисульфокислоты** 956
- Ализариновое масло** 326, 344, 770, 938, 1389
- Ализарин-3-сульфокислота** 955 и сл.
- Ализарин-2-*n*-толуолсульфонат** 940
- Алициклический β-тетралол** 142
- Алкалиметрия** 836
- Алканин** 916 и сл.
- Алканолы** 1196
- β-Алкенилафтохиноны** 917
- Алкиламиноантрахиноны** 128, 129, 920 и сл.
- 4-Алкиламино-1-оксиантрахион** 929
- n*-Алкиламинофенилпиридины** 1367
- m*-Алкиламинофенолы** 851, 854, 859, 864
- Алкиламинофталоцианины** 1294
- N*-Алкиланилины** 821
- 2-Алкилбензимидазолы** 109
- Алкилизоформанилд** 1322
- Алкилизоцианаты** 531
- N*-Алкилиндантроны** 1080 и сл.
- Алкилирование** 61
- аминов 119, 121, 124 и сл.
- нитробензолов 147
- хинонов 915
- O*-алкилирующие вещества** 73
- Алкилкарбаматы** 993
- N*-Алкил-, арил- и арилкарбазолы** 1223
- Алкил-карбанилаты** 1223
- β-Алкилмеркаптоакролен, диалкилмеркаптал** 1330
- 2-Алкилмеркаптобензтиазол, подэтил** 1321
- 2-Алкилмеркаптобензтиазолы** 1320, 1330
- N*-алкил-α(γ)-метилендигидрохинолин** 484
- Алкилнафталин сульфокислоты** 78, 920, 992, 1295
- N*-Алкилнафталинмиды** 177
- N*-Алкилроданины** 1345—48
- N*-Алкил-розанилины** 820—825
- методы синтеза 821
- Алкилтиомочевина** 1302
- Алкил- и аралкилфталевые кислоты** 1300
- Алкил-*n*-толуолсульфонаты** 1320, 1324
- 2-Алкил-3-фенилбензтиазолий хлористый** 1324
- N*-Алкил-*o*- и *n*-фенилендиамин** 812
- S*-Алкилфенолы** 137, 246, 1226
- Алкилфосфаты** 993
- Алкил- и аракилфталоцианины** 1300
- Алкокси-*n*-аминодифенилы** 277
- Алкокси-галоген-*n*-бензохиноны** 904
- n*-Алкоксидифениламин** 888
- 2-Алкокси-Клеве-кислота** 619
- Алкоксиметилсанилин** 1323
- Алкоксирезорцины** 599
- Алкокситиониндигоиды** 1186
- Аллоксан** 893
- Алоэ** 298, 951
- Алоэ-эмодия** 951, 952, 1506
- Альбумины** 295
- Альгиновая кислота** 308
- 5-Альдегидокрезотиновая кислота** 838
- 4-Альдегидо-3-нитроазобензол, хроматографирование** 1501
- 2-Альдегидо-*N*-этилбензтиазолия перхлорат, *n*-диметиламиноанил** 1354
- Амберлит IR 4**
- Амидо-*G*-кислота (β-нафтиламин-6,8-дисульфокислота)** 75, 229—230, 558, 589, 615, 653, 721
- Амидо-*J*-кислота** 32, 76, 201, 230, 573, 503
- Амидо-*R*-кислота** 229, 571, 573, 576, 720
- Амидол** 215
- n*-Амилбензол** 73
- 1-Амил-2,5-диметил-3-пиррол(1,6-диметил-2-хинолин)-диметицианил, хлорид** 1355 и сл.
- Амилнитрит** 1333
- Амиловый спирт** 1487
- Аминирование** 100—115, 130—132, 205
- Аминоазобензол** 19, 109, 258, 476, 497, 550, 558, 590, 717, 729, 731, 885, 887, 905, 1382, 1392, 1492

4-Аминоазобензол-3,4'-дисульфокислота 543, 559, 655, 1382, 1446  
 4-Аминоазобензол-4'-карбоновая кислота 719  
 2-*n*-Аминоазобензолнафтаиновая кислота 643  
 4-Аминоазобензол-2-сульфокислота 475  
 4-Аминоазобензол-4'-сульфокислота 537, 558, 718 и сл.  
 Аминоазонафталин 590, 879, 905 производные 667  
*m*-Аминоазотолуол 755  
*o*-Аминоазотолуол 33, 111, 250, 258, 507, 535, 559, 755, 877, 1382  
 5-Аминоакридин 1510, 1515  
 9-Аминоакридин 867  
 Аминоакридины 869  
 3-Аминоализарин 942  
 3-Аминоализарин, диметиловый эфир 4-Аминоализарин 942, 1531  
 4-Аминоализарин-2-метилловый эфир 941  
 1-Амино-4-алкиламиноантрахиноны 923  
   сернокислые эфиры 981  
 4-Амино-(алкил- или ариламино)-1-аминоантрахинон-2-сульфокислота 923  
 4-Амино-4'-алкилдифениламино-2-сульфокислота 884  
 2-Амино-3-алкоксидифенилосид 795  
 8-Амино-3-алкоксипирен 1064  
 1-Амино-4-(*n*-амино)ариламиноантрахинон-2-сульфокислота 656  
 8-Амино-1-анилино-2-нафтол 266  
 3-Амино-2-(5'-амино-2'-окси-4'-метил)-бензоилбензойная кислота 953  
 1-Амино-5-анилиноантрахинон-2'-карбоновая кислота 1139  
   хлорангидрид 929  
 1-Амино-4-анилиноантрахинон-2-сульфокислота 931, 966  
 Аминоанилино-бензтриазолы и 1-пиразолы 906  
 1-Амино-5-анилино-4,8-диоксиантрахинон 923  
*n*-Амино-*n'*-анилино-дифенилдисульфид 1245  
 1-Амино-4-анилино-5-оксиантрахинон 923  
 Аминоантипирин 705  
 2-Аминоантрагидрохинон, двусернокислый эфир 1076  
 Аминоантрапиримидинсульфокислоты 922  
 Аминоантрапиримидины 922  
 Аминоантрапиримидоны 1144

$\alpha$ -Аминоантрахинон 114—116, 117, 118, 252, 266, 754, 781, 919, 921, 932, 961, 1009—10, 1012, 1017—18, 1020, 1022, 1024—26, 1039—40, 1042, 1047, 1051—52, 1057, 1061, 1066—67, 1098, 1108, 1109, 1121, 1123—25, 1137—38, 1187, 1204, 1409, 1408, 1499—500  
   бромирование 959  
   хроматографирование 1499  
 $\beta$ -Аминоантрахинон 22, 79, 98, 116, 987, 1009, 1058, 1068—69, 1074—75, 1079, 1082, 1098, 1118, 1120, 1130, 1144, 1420, 1499—501  
   двусернокислый эфир 1076, 1199  
   хроматографирование 1499 и сл.  
 Аминоантрахинонакридон 1040  
 1-Аминоантрахинон-2-альдегид 1028  
 1-Аминоантрахинон-2-альдегид 1029, 1048, 1050, 1053  
 1-Амино-2-антрахинонловый эфир целлозольва 928  
 1-Аминоантрахинон-2-карбоновая кислота 99, 190, 191, 1018—19, 1029, 1044  
   хлорангидрид 1124  
 1-Аминоантрахинон-6-карбоновая кислота, анид 1026  
 2-Аминоантрахинон-3-карбоновая кислота 190, 191  
 4-Аминоантрахинон-1,2- и -2,1-оксазолы 1044  
 1-Аминоантрахинон-2-сульфокислота 117, 961  
 1-Аминоантрахинон-5-, 6-, 7- и 8-сульфокислоты 114  
 Аминоантрахиноссульфокислоты, сульфохлориды 982  
 5-Амино-2,1(S)-антрахинонтриоксантион 1041  
 Аминоантрахиноны 22, 919—925, 929, 978, 1017—21, 1025, 1141  
   оксикалирование 927  
   сульфокислоты 957—975  
 2-Аминоантрацен 1083  
*m*- и *n*-Аминоарилалкилсульфоны 967  
 1-Амино-4-ариламиноантрахинон-2-сульфокислоты 961, 986  
 1-Амино-4-ариламиноантрахиноны 927, 969—970, 1019  
 1-Амино-4,5- и 8-ариламиноантрахиноны 1019  
*o*-Аминоариламиноантрахиноны 1035, 1043  
 Аминоарилгуанидины 534  
*o*-Аминоарилмеркаптаны 260

2-Амино-1-арилосн-5-трифторметилбензол 528  
*n*-Аминоарилсульфоновые кислоты 1292  
*o*-Аминоарилтиогликолевая кислота 1257  
 1-Амино-4- и 5-ариламиноантрахиноны 1141  
 2-Амино-6- и 8-ариламинопиримидантроны 1141  
 1-Амино-4-ацетаминантрахинон 921  
 5-Амино-3-ацетаминосалициловая кислота 592  
*m*-Аминоацетанид 667  
*n*-Аминоацетанид 110, 111, 209, 505, 513, 523, 538, 546, 550, 557, 576, 588, 643, 650, 669, 677, 729, 962, 965, 1224, 1467  
 3-Аминоацетанид-4-сульфокислота 547  
*n*-Аминоацетанид-3-сульфокислота 206, 529, 547  
 4-Амино-4'-ацетиламинодифениламин-2-сульфокислота 454  
 2-Амино-4-ацетиламинофенол-6-сульфокислота 213  
 Аминоацетофеноны 492, 966  
 6-Амино-ацет-*m*-толунид 111  
 1-Амино-4-*n*-ациламиноанилиноантрахинон-2-сульфокислота 966  
 3-Амино-7,8-бензакридин 798  
*m*-Аминобензальдегид 162  
*n*-Аминобензальдегид 232, 252, 810, 821, 869  
 1-Амино-4-бензамидоантрахинон 115  
 1-Амино-5-бензамидоантрахинон 1055, 1123, 1127  
*m*-Аминобензамидо-*J*-кислота 672  
*n*-Аминобензамидо-*J*-кислота 672  
 2-*n*-Амино-бензамидо-6-нафтол-8-сульфокислота 671  
 5-*n*-Амино-бензамидосалициловая кислота 670  
 5-(3'-амино)-бензамидо-3-сульфосалициловая кислота 216  
 5-(*m*-Амино)-бензоламиносалициловая кислота 963  
 6-Аминобензантрон 1101  
 9-Аминобензантрон 1120  
 Аминобензантроны 1140, 1145  
 3-Аминобенз-*n*-бутиламин 802  
*o*-Аминобензилловый спирт 967  
 Аминобензилсульфокислота 530  
*n*-Аминобензилдиэтиламин 585  
*N*-*n*-Аминобензоил-*n*-аминоазобензоласалициловая кислота 693  
 1-Амино-4-бензоламиноантрахинон 1011, 1013, 1019, 1022, 1025, 1039, 1043, 1098, 1421

1-Амино-5-бензоламиноантрахинон 1011, 1037, 1039, 1042, 1043, 1065, 1066, 1421, 1422  
 1-Амино-8-бензоламиноантрахинон 1037  
 1-Амино-3-бензоламантрахинон 1019  
 2-(3'-Аминобензоил)-бензойная кислота 1059  
*m*-Аминобензоил-*J*-кислота 551, 667, 670, 677, 1467  
*n*-Аминобензоил-*J*-кислота 670, 667, 678, 685  
 3-(*m*-Амино)бензоилсульфамидо-5-сульфосалициловая кислота 606  
*N*-*n*-Аминобензоил-*n*-фенилендиамин 677, 797  
*m*-Аминобензойная кислота 258, 653, 731, 962, 1361  
*n*-Аминобензойная кислота 152, 168, 258, 557, 660, 1056  
 2-Аминобензоксазол 734  
*n*-Аминобензолазо-1-нафтиламин 753  
 1-Амино-4-бензолазо-7-нафтол 786  
*n*-Аминобензолазоласалициловая кислота 662  
 Аминобензолмышьяковая кислота 660  
*m*-Аминобензолсульфамид 236  
*m*-Аминобензолсульфанид 275  
*m*-Аминобензолсульфон-*N*-метиланилид 960  
 4-Аминобензонитрил 268  
*m*-Аминобензонитрил 962  
 Аминобензонитрилы 966  
 Амидобензофеназин 798  
 Аминобензофенон 797  
 3-Аминобензофенон-2,4-дикарбоновая кислота 190 и сл.  
 2-Аминобензтриазол 710, 1176  
 5-Амино-1,4-бисариламиноантрахинон 1062  
 2-Амино-1,4-бисбензоламиноантрахинон 1043  
 5-Амино-1,3-бис-трифторметилбензол 754  
 1-Амино-2-бромантрахинон 1068  
 2-Амино-3-бромантрахинон 1135  
 1-Амино-4-бромантрахинон-2,6- и 2,7-дисульфокислоты 968  
 1-Амино-4-бутиламиноантрахинон-2-карбоновая кислота 935  
 Аминовиолантропы 1106—9  
 Аминовые кислоты 120  
 2-Амино-гидрохинон 795  
   эфиры 146  
 Аминогуанидин 254, 683  
 5-Амино-1,9-диазолантрон-3-сульфокислоты 980  
 2-Амино-1,1'-диантрахинонил 1035

- 2-Амино-1,2'-диантрахинониламид 1068  
 2-Амино-1,2'-диантримид 1069  
 о-Амино- $\alpha,\beta$ -диантримиды 1080—81  
 Аминодибензантрон 1108, 1109  
 5-Амино-1,4-дибензоиламиноантрахинон 1023  
 1-Амино-2,4-дибромантрахинон-6- и 7-сульфокислоты 968  
 N-4-амино-2,5-дибутоксибензилметилкарбамат 277  
 4-Амино-3,2'-диметил-азобензол-4'-сульфокислота 559  
 3-Амино-6-диметиламино-2-метилакридин, хлоргидрат 868  
 м-Аминодиметиланилин 123, 868  
 п-Аминодиметиланилин 100, 123, 163, 256, 275, 277, 279, 281, 523, 874, 878, 894—895, 907, 910, 1215, 1374 и сл.  
 4-Аминодиметиланилин-3-сульфокислота 882  
 п-Аминодиметиланилин-м-тисульфокислота 907, 910  
 3-Амино-2,5-диметоксиацетофенон 798  
 2-Амино-3,6-диметоксибензофуран 797  
 15-Амино-16,17-диоксидибензантрон 1114  
 п-Аминодигидробензойная кислота 706 и сл.  
 4-Аминодифенил 958, 970  
 2-Аминодифениламин 153, 879, 880, 1370  
 м-Аминодифениламин 869  
 4-Аминодифениламин 126, 153, 274, 276—279, 455, 755, 878, 889, 1258, 1370  
 4-Аминодифениламин-2-сульфокислота 454, 457, 505, 564, 591, 882, 904  
 2-Аминодифениленоксид 906  
 3-Амино-2,4-дифенилпиррол 1372  
 5-Амино-2,4-дифенилпиррол 1371  
 2-Аминодифениловый эфир 150, 556, 697  
 4-Аминодифениловый эфир 266, 697, 702  
 4-Аминодифенил-3-сульфокислота 562  
 2-Аминодифенилсульфон 754, 756  
 4-Аминодифенил-4-сульфоциклогексиламид 967  
 Аминодифенилуретан 905  
 п-Аминодизетиланилин 550, 878, 1374—75, 1377, 1379  
 Аминоизатин 1190  
 Аминоиндазолы 799  
 3-Аминоиндолы 1353  
 2-Аминокарбазол 160 и сл.

- 3-Аминокарбазол 903, 967, 1263 и сл.  
 2-Аминокарбазол-7-сульфокислота 161  
 1-Амино-4- и 5-карбоксиванилино-1-(N)-9-антрапиридоны 1020  
 2-Амино-3-карбоксиванталлинсульфокислота 600  
 Аминокислоты 303, 306, 732, 1505  
 4-Аминокоричная кислота, амид 970  
 3-Амино-п-крезол 598 и сл.  
 $\beta$ -Амино-п-масляная кислота, метиловый эфир 926  
 Аминометилтилен 958  
 2-Амино-1-меркаптоантрахинон 1047 и сл.  
 о-Аминомеркаптоантрахиноны 1030  
 2-Амино-3-меркаптодифенил 1226 и сл.  
 3-Амино-2-меркаптокарбазол 1263 и сл.  
 9-Амино-4-метилакридин 867  
 1-Амино-4-метиламиноантрахинон 129, 921  
 6-Амино-3-метилантрапиридон 1144  
 1-Амино-2-метилантрахинон 114, 921, 1029, 1273  
 6- и 7-Амино-2-метилантрахинон 193  
 п-Амино-N-метилацетанилид 962  
 5-Амино-2-метилбензимидазол 1223  
 3-Амино-4-метилдифенилметан-2-карбоновая кислота 963 и сл.  
 4-Амино-3-метил-4'-оксидифениламин 1229  
 N-4-амино-3-метилфенил-N-этилглицинамид 277  
 4-Амино-3-метоксиазобензол 753  
 1-Амино-4-метоксиантрахинон 114, 129, 1027, 1424  
 3-Амино-4-метоксибензанилид 803  
 м-Амино-п-метоксибензоил-J-кислота 670  
 2-Амино-6-метоксибензтиазол 730  
 2-Амино-3-метоксидибензофуран 744, 750, 967  
 4-Амино-3-метоксидифениламин 755, 758  
 4-Амино-4'-метоксидифениламин 266, 755, 758  
 4-Амино-4'-метоксидифениламин-2-сульфокислота 758  
 3-Амино-4-метоксидифенилсульфон 239, 802  
 2-Амино-6-метоксианталлин 610  
 2-Амино-5-метокситолуол 146  
 3-Амино-4-метокситолуол 149, 505  
 4-Амино-2-метокситолуол 149  
 3-Амино-4-метокситолуол-6-сульфокислота 544  
 2-Амино-5-метоксифенилтиогликолевая кислота 1175 и сл.

- 3-Амино-4-(2'-)нафталиназо-2-нафтол 796  
 6-Амино-1,3-нафталиндисульфокислота 32  
 2-Амино-1-нафталинсульфокислота (кислота Тобиаса) 32  
 8-Амино-1,3,6-нафталинтрисульфокислота 32  
 2-Амино-3-нафтойная кислота 179, 551, 600  
 1-Амино-2-нафтол 217  
 1-Амино-4-нафтол 217 и сл.  
 1-Амино-5-нафтол 217, 475, 730, 1226, 1235  
 1-Амино-6-нафтол 218  
 1-Амино-7-нафтол 217, 218, 224, 684  
 1-Амино-8-нафтол 475  
 2-Амино-1-нафтол 217  
 5-Амино-1-нафтол 218  
 5-Амино-2-нафтол 103, 218  
 6-Амино-1-нафтол 740  
 7-Амино-1-нафтол 102, 740  
 1-Амино-5-нафтол-2,7-дисульфокислота 224  
 1-Амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислота 226, 1444  
 1-Амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислота (H-кислота) 32, 77, 1227, 1457  
 2-Амино-1-нафтол-4,8-дисульфокислота 602  
 2-Амино-5-нафтол-1,7-дисульфокислота 230  
 8-Амино-1-нафтол-5,7-дисульфокислота (Чикаго-кислота) 32  
 1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислота 32, 199, 200, 220, 224, 225, 252, 279, 280, 451, 476, 477, 505, 632 и сл.  
 1-Амино-2-нафтол-6-сульфокислота 225, 899  
 1-Амино-5-нафтол-7-сульфокислота (M-кислота) 533, 1503  
 1-Амино-6-нафтол-8-сульфокислота 226  
 1-Амино-7-нафтол-3-сульфокислота 224  
 1-Амино-7-нафтол-5-сульфокислота 226  
 1-Амино-8-нафтол-4-сульфокислота (S-кислота) 533, 1503  
 2-Амино-3-нафтол-6-сульфокислота 229  
 3-Амино-1-нафтол-5-сульфокислота 202  
 6-Амино-1-нафтол-3-сульфокислота (J-кислота) 32, 1503  
 7-Амино-1-нафтол-3-сульфокислота 32  
 8-Амино-1-нафтол-4-сульфокислота 1457  
 Аминонафтолсульфокислоты, N-фенилпроизводные 1227  
 характеристика 233  
 Аминонафтолриазолы 133  
 4-Амино-4-нитродифениламин 611  
 4-Амино-4'-оксиазобензол-3,3'-дикарбоновая кислота 617  
 1-Амино-4-(п-оксианилино)-антрахинон 924  
 1-Амино-4-оксиантрахинон 351, 920 и сл.  
 1-Амино-5- и 8-оксиантрахинон, N-ацилпроизводные 922  
 2-Амино-1-оксиантрахинон 1069  
 2-Амино-3-оксиантрахинон 1045  
 2-Амино-4-оксиантрахинон 924  
 Аминооксипантрахиноны 22, 919, 920, 971—975, 1030  
 3-Амино-4-оксибензанилид 663  
 4-Амино-4'-окси-1,1'-диантримид 975  
 4-Амино-4'-оксидифениламин 1255  
 п-Амино- $\beta$ -оксидиэтиланилин 279  
 2-Амино-4'-окси-3'-карбоксидифенилсульфон-4-сульфокислота 239  
 1-Амино-4-окси-2-меркаптоантрахинон 922  
 1-Амино-2-окси-4-метоксиантрахинон 921  
 5-Амино-8-окси-1,4-нафтохинондиимин 914  
 3-Амино-2-окси-5-сульфобензойная кислота 975  
 1-Амино-4-окси-2-феноксипантрахинон 930  
 п-Амино-N- $\beta$ -оксидиэтилбензамид 731  
 1-Амино-4- $\beta$ -оксизетоксиантрахиноны, сернокислые эфиры 981  
 Аминопирен 194, 795, 903, 985, 1087  
 Аминопиридантрон 1040  
 Аминопиридины 260, 773, 1298  
 6-Аминопиримидантрон 979, 1139—41  
 8-Аминопиримидантрон 1141  
 4-Аминорезорцин, диметиловый эфир 148  
 3-Аминосалициловая кислота 590 и сл.  
 4-Аминосалициловая кислота 216, 491  
 5-Аминосалициловая кислота 127, 215, 258, 562, 589, 591, 618, 647, 648, 651, 656, 660, 682, 684, 686, 720, 722, 1298, 1360  
 2-Амино-1-селеноантрахиноны 1047  
 2-Амино-4-сульфо-2'-метилдифениловый эфир 52'  
 3-Амино-5-сульфосалициловая кислота 592

5-Амино-3-сульфосалициловая кислота 215, 216, 612  
 Аминостильбенонафтотриазол 619  
 Амниостироли 534  
 1-Амино-4-тетрагидрофурил-аминоантрахиноны 931  
 α-Аминотетралин 731  
 α-Аминоглицолевая кислота 549, 982  
 6-Аминотиоиндоксил 1190 и сл.  
 α-Аминофенол 906, 1175—76, 1251  
 1-Амино-4-*n*-толуолсульфонамидо-антрахинон-2-сульфокислота 78  
 3-Амино-4-толуолсульфооксибензол-сульфамид 604  
 3-Амино-1,2,4-триазол-5-карбоновая кислота 683  
 1-Амино-2,5,8-триоксантрахинон 950  
 3-Амино-1,2,4-триоксантрахинон 941  
*n*-Аминотрифенилкарбиол 808  
 4-Амино-2,5,4'-триэтоксифенил 279  
 Аминофенантреннафтазины 880  
 Аминофенантренхиноны 880  
 5-Амино-2-фенил-4-азимидобензол 797  
 5-*N*-(*n*-амино)фениламино-1,3-бензодиксол 799  
 6-*N*-(*n*-амино)фениламино-1,3-бензодиксол 799  
*n*-Аминофенилбензиловый эфир 914  
 Амино-2-фенилбензоксазолы 797  
*m*-Аминофенилглицин 673  
 2-*n*-Аминофенил-6-карбоксибензотриазолсульфокислота 904  
 2-*n*-Аминофенил-5(и 7)-метилбензотриазол 710  
 1-(*m*-Аминофенил)-3-метил-5-пиразолон 569, 703—705  
 2-(3'-Амино)-фенил-6-оксинафталимазол-8-сульфокислота 232  
*n*-Аминофенил-β-оксипропиловый эфир 812  
 3'-(и 4')-Амино-1-фенил-5-пиразолон-3-карбоновая кислота 616  
 1-*n*-Аминофенилпролладин 277  
 9-10-(4'-Аминофенилтриазоло)-4-азофенантрен 798  
*m*-Аминофенилтриметиламмоний 585  
*n*-Аминофенил-β-этоксипропиловый эфир 812  
 Аминофеноксидифениловый эфир, сульфокислота 697  
 α-Аминофенол 209—211, 257, 587—589, 610, 618, 662, 685, 699, 896, 900, 1225, 1320, 1366, 1529  
*m*-Аминофенол 102, 213, 216, 257, 477, 579, 673, 675—678  
*p*-Аминофенол 126, 127, 214, 215, 257, 258, 273, 698, 718, 889, 924, 1209, 1213—15, 1227, 1231—33, 1529

α-Аминофенолы 252, 593—600, 603, 609  
 2-Аминофенол-4-*N*-метилсульфамид 212  
 2-Аминофенол-4-сульфамид 212, 608, 684, 701  
 2-Аминофенол-3-сульфокислота 611  
 2-Аминофенол-4-сульфокислота 210, 505, 593, 602, 629, 632, 634, 699  
 2-Аминофенол-6-сульфокислота 701  
 3-Аминофенол-4-сульфокислота 214, 571  
 3-Аминофлавопурпурин 942  
 4-Аминофлуорантен 194  
 2-Аминофлуорен 904  
 3- и 4-Аминофталевая кислота 1360  
 Аминофталимид 1298  
 Аминофталонитрил 1298  
 Аминофталонафтилы 1298—300  
 2-Аминохирилэрин 1044  
 3- и 4-Аминохинолин 260  
 Аминохризен 193, 795  
 α-Аминоцианоантрахиноны 922  
 1-Амино-4-циано-2-нафтол 451  
 4-Амино-*N*-циклогексилацетанилд 540, 546  
 4-Аминоциклогексилбензол 547  
 4-Амино-*N*-этилацетанилд-2-сульфокислота 547  
 2-Амино-*N*-этилацетат-*n*-толуидид 124  
*n*-Амино-*N*-этилбензанилд 547  
 6-Амино-*N*-этилбенз-*m*-толуидид 125  
 3-Амино-*N*-этилкарбазол 26, 901 и сл.  
 3-Амино-9-этилкарбазолсульфокислота 904  
 β-Аминоэтил-β'-оксипропиловый эфир 933  
 β-Аминоэтилсульфат 930  
 4'-Амино-5'-этоксид-4-(*n*-аминофениламино)-2'-метилазобензол 755  
 2-Амино-6-этоксидбензотриазол 748, 796, 1176  
 1-Амино-2-этоксинафталин 225, 226, 562  
 1-Амино-2-этоксинафталин-6-сульфокислота 562  
 2-Амино-5-этокситофенол 1176  
 3-Амино-4-этокситолуол 149  
 Анализ красителей 1484—1537 органических пигментов 1529 и сл.  
 Аналитические вещества 352 и сл.  
 Ангалохромия 479  
 Ангидровитамин А 1493  
*m*-Анизидин 258  
 α-Анизидин 147, 148, 258, 505, 511, 538—540, 546, 547, 557—560, 588, 611, 612, 653, 731, 744, 754

*n*-Анизидин 147, 148, 258, 744, 758, 867, 888, 1175—76, 1247, 1361  
 α-Анизидин-4-дибутилсульфамид 237  
 α-Анизидин-4-сульфодибутиламид 803  
 α-Анизидин-4-сульфодипетиламид 606, 754  
 α-Анизидин-4-сульфокислота 207, 611, 613  
 α-Анизидин-4-сульфонметиламид 237  
*n*-Анизидин-2-сульфокислота 207, 718 и сл.  
*n*-Анизидин-γ-кислота 541  
*n*-Анизидин-*J*-кислота 682 и сл.  
 Анизолхлорид 1016  
 Анизол 146  
 Анилин 19, 20, 22, 32, 42, 45, 83, 98, 103—105, 119—128, 158, 160, 176, 183—185, 215, 233, 255, 258, 259, 276, 389, 447, 463, 465, 468, 481, 489, 494, 503, 505, 509, 511, 513, 514, 516, 518, 519, 523, 524, 528—530, 536, 538—540, 543—545, 550—562, 565, 571, 576, 646, 673, 678, 692, 695, 717, 723, 726, 728, 729, 731, 744, 775, 801, 802, 807, 810, 819, 827, 828, 862, 865, 869, 876—878, 881, 882, 885—891, 898, 899, 913, 924, 942, 953, 957, 960, 975, 978, 1025, 1051—54, 1101, 1170—72, 1224, 1245, 1277, 1318, 1331, 1365, 1368, 1381, 1392, 1397, 1448, 1467, 1482, 1504, 1510  
 Анилин-2,4-дисульфокислота 205, 643  
 Анилин-2,5-дисульфокислота 214, 477, 559, 643—645, 650, 693  
 2-Анилинакринид 1234  
 β-Анилинаокроленнаил 1330  
 1-Анилинаантрахинон 1053, 1059  
 1-Анилинаантрахинон-2-карбоновая кислота 1053  
 4-Анилинобензантрон 1101  
 Анилиновая соль 886, 891, 914  
 Анилиновое масло 32, 888 и сл.  
 1-Анилино-2-метилантрахинон 1053  
 1-Анилино-2-нафтол 881  
 β-Анилинпропионовая кислота 249  
 Анисовая кислота 173, 1016 хлорангидрид 182  
 Анигто 353  
 Антантрон 166, 1084, 1096—98, 1409, 1415, 1423  
 Антантрон-3,8-дикарбоновая кислота 1098  
 Антантроны 1085, 1096  
 Анти-дiazотаты 265, 270  
 Антиоксиданты 1389  
 Антисептики 857, 865 и сл.  
 Антоцианидины 849, 850, 1513

Антоцианины 849 и сл.  
 Антрагаллол 944 и сл.  
 1,2-диметиловый эфир 951  
 метиловый эфир 951  
 Антрагидрохинон 187—189, 1100, 1416 сернокислый эфир 1200  
 Антрагидрохиноны 949, 1401  
 Антрадиантрон 1126  
 1,9,5,10-Антрадизотриазол-3,8-дикарбоновая кислота 1020 и сл.  
 1,4,9,10-Антрадихинон 950  
 Антразин 1071  
 Антразол 1012  
 Антразолевая соль NO 1210  
 Антразоли 1207; см. также Индигозоли  
 1,9-Антраизотриазол-3-карбоновая кислота 1041  
 9-Антраальдегид 418  
 Антралиацетат 188 и сл.  
 Антралиловая кислота 22, 175, 176, 258, 477, 536, 543, 550, 551, 607—609, 651, 662, 685, 700, 704, 717, 929, 1051, 1057, 1061, 1154, 1160, 1162, 1180, 1194 метиловый эфир 175  
 Антраол 143, 188—190, 952, 1098 производные 1205  
 Антранолы 949  
 Антрапиридазоны 980  
 Антрапиридон 976 и сл.  
 Антрапиридон-акридон 1144  
 Антрапиридоны 978, 1084, 1143 и сл.  
 Антрапиримидины и их оксипроизводные 922  
 Антрапиримидон 976, 978  
 Антрапиримидоны 1143 и сл.  
 Антрапирлурип-3-сульфокислота 956  
 Антрапуфин-2,6-дисульфокислота 948  
 Антрапуфин-2-моноссульфокислота 971  
 Антрахинон 23, 24, 57, 64, 68—70, 78—81, 89, 98, 118, 186—190, 194, 195, 341, 822, 938, 946, 947, 949, 956, 990, 1018, 1033, 1040, 1042, 1050, 1099, 1205, 1381, 1409, 1419, 1497, 1499 катализатор восстановления 992 лейкосоединение 1468 монооксим и монофенилгидразон 187 нитрование 98 окисление 943 осережение производных 1259, 1268—77 производные 1205 сульфирование 78—81  
 Антрахинонпроизводные, светопрочность 1401 и сл.

- Антрахинон- $\beta$ -сульфокислота 936  
 Антрахиноназины см. Индантроны  
 Антрахинонакридонкарбазол 1065  
 Антрахинонакридон-10-карбоновая кислота 1422  
 Антрахинонакридоны 1424  
 Антрахинон-1-альдегид 1101  
 Антрахинон-2-альдегид 1029  
 2,1-(N)-Антрахинонбензакридон 1123  
 Антрахинон-бис-акридон 1208  
 Антрахинондиазоний хлористый 1025  
 Антрахинон-2,6-дикарбоновая кислота 1019  
 Антрахинон-1,5-дисульфокислота 79—82, 944, 1033, 1040  
 динатриевая соль 70, 117, 151  
 Антрахинон-1,6- и 1,7-дисульфокислота 80  
 Антрахинон-1,8-дисульфокислота 79—82, 944, 1040  
 Антрахинон-2,6-дисульфокислота 79—82, 117  
 Антрахинон-2,7-дисульфокислота 79—82  
 Антрахинондитиазолы 1048  
 Антрахинон-1,4,5,8-дихинонамин 947  
 Антрахинон-1,2-изоксазол 1029  
 Антрахинониламидоантрахиноны 1018  
 Антрахинонил-3-бензантронилселенид 1117  
 Аятрахинонилбензотиазолкарбоновые кислоты 1020  
 1-Антрахинонилгидразин 1136 и сл.  
 1-Антрахинонилдиазоний, сульфат 1137  
 Аятрахинонил-изатин 1053  
 $\alpha$ -Антрахинонилтиоэфир 1147  
 N-1-Антрахинонил-N'-этанолфумарамид 993  
 Антрахинонкарбазолы 23, 1023  
 Антрахинон-2-карбинол 1029  
 Антрахинон-1-карбоновая кислота, 1101, 1107, 1270  
 хлорангидрид 1304  
 Антрахинон-2-карбоновая кислота 182, 928, 1029, 1270  
 3,4-дихлоранид 1304  
 хлорангидрид 1030, 1037, 1096, 1144  
 $\alpha$ -Антрахинонсульфокислота 79, 80, 82, 1033  
 калиевая соль 116, 128, 191 и сл.  
 натриевая соль 82, 83, 1025  
 $\beta$ -Антрахинонсульфокислота 78—80, 82, 99, 947  
 натриевая соль 937, 1025  
 Антрахинонсульфохлориды 236  
 Антрахинон-1,2-тиазолы 1084

- Антрацен 41—44, 48, 49, 57—60, 64, 66, 68, 78, 98, 118, 161, 186—190, 374, 381, 482, 1465, 1471 и сл.  
 осернение 1268  
 — производных 1268  
 производные 975  
 тетрамеркаптопроизводное и тетраметиловый тиоэфир 1268  
 хроматографирование 1493 и сл., 1496 и сл.  
 Антрацен-1,9-дикарбоновая кислота, имид 1361  
 Антраценовое масло 43, 50, 51, 56—59, 66  
 Антраценовый остаток 1261  
 Антрацен-1,4,9,10- и 1,5,9,10-тетракарбоновые кислоты 1363  
 Антримиды 91, 990, 1023—27, 1141  
 карбазолирование 1034  
 1,1'-Антримиды 1030, 1474  
 Антрипол см. Германин  
 2-Антрол-3-карбоновая кислота 749  
 Антролы 142, 143, 188, 1192  
 Антрон 188, 189, 952, 976, 1098—1100, 1102, 1127  
 производные 977, 979, 1130—36, 1143, 1205  
 Антроны 949  
 Аншэин 916  
 Аралак 309  
*n*-Аралкил-аминофенилпиридины 1367  
 Аргинин 1476 и сл., 1479 и сл.  
 Ардил 309  
 Ареолатин 951  
 Аридайс 343  
 Арилазоацетоацетаты 480  
 1-Арилазо-*J*-кислота 618  
 1-Арилазо-2-нафтол 792  
 1-Арилазо-нафтолсульфокислота, натриевая соль 1503  
 2-Арилазо-1-нафтолсульфокислота, натриевая соль 1503  
 4-Ариламино-1-алкилантрахиноны 927  
 2-Ариламино-5-алкокси-*n*-бензохиноны 904  
 Ариламиноантрахинонкарбоновые кислоты 1051—53  
 Ариламиноантрахиноны 128, 129, 925  
 сульфокислоты 957—975  
 1-Ариламиноантрахиноны 927, 1035  
 4-Ариламино-1-диметиламиноантрахиноны 969  
 4-Ариламино-1,5-диоксантрахиноны 923  
 1-Ариламино-2-метилантрахинон 1052  
 Ариламинсульфокислоты 659  
 Ариламинофталонцианнины 1294  
 1-Ариламино-2-цианантрахинон 1052

- Ариламинсульфаты 1292  
 1-Арил-2-арилсульфонгидразин 1377  
 Арилгидразин 1298, 1377  
 Арилгидразинсульфокислота 275  
 Арилгидразины 253  
 Арилгуаныды 1223  
 Арилдиазоний, арилсульфонаты 265  
 $\alpha$ -Арилгидол 839  
 N-Арилнафтосафранины 882  
 Арилоксифталонцианнины 1294  
 $\alpha$ - и  $\gamma$ -Арилпиридины 259  
 Арилсульфиновая кислота 1377  
 Арилсульфонаты 267—269  
 Арилсульфохлорид 1377  
 Арилсульфохлориды и их производные 235  
 Арил- $\alpha$  (и  $\beta$ )-тетралол 142  
 Арилтиогликолевые кислоты, циклазацин 1174  
 Арилтиомочевина 1176  
 N-Арил-*o*- и *n*-фенилендиамин 812  
 Арилфураны 259  
 1-Ароиламидо-7-нафтол 217  
 1-Ароил-аминоантрахиноны 1012, 1295  
 Артизана 308  
 Аскорбиновая кислота 480  
 определение 873  
 Аспаргиновая кислота 303, 1476—77, 1514  
 Аспергилловая кислота 892  
 Аспириин 173  
 Астрыоны 1341—43  
 Астралон 281  
 Атебрий (Атабрий) 168, 867, 1510  
 Атомал 209  
 Атроментин 915  
 Ауксанин В 326  
 Ауксохромофорная система 394  
 Ауксохромы 374, 379, 392—398, 510—514  
 Аурамин-основание 805 и сл.  
 N-ацетилпроизводное 807  
 Ацеантрахинон 1364  
 Ацедиантрон 1127, 1302  
 Ацеле 298  
 Аценафтен 42—44, 47, 49, 56, 177, 195, 196, 1173, 1191, 1226, 1359, 1361 и сл.  
 осернение 1269  
 Аценафтендикарбоксилалкиланилиды 1364  
 Аценафтен-5,6-дикарбоновая кислота 1362  
 Аценафтен-монокарбоксилалкиланилиды 1364  
 Аценафтенхинон 195, 196, 1194  
 окисление 177  
 Ацетальдегид 19, 241, 243, 868, 1368, 1414

- 4-Ацетамидо-2-аминофенол-6-сульфокислота 595  
 4-Ацетамидо-4'-ацетоацетамидо-3,3'-диметилдифенил 797  
*n*-Ацетамидобензолсульфохлорид 235  
 4-Ацетамидо-4'-гидразинодифенил 704  
 3-Ацетамидо-4-метоксибензолсульфиновая кислота 757  
 5-Ацетамидо-4-метокси-*o*-толуидин 668  
 5-Ацетамидо-*o*-толуидин 550  
 4-Ацетаминодифениламин 1232  
 4-Ацетаминодифениламин-2-карбоновая кислота 1232  
 4-Ацетаминодифениламин-2-сульфокислота 1232  
 Ацетаминофталонцианнины 1298  
 2-Ацетаминоантрахиноны 1200  
 2-Ацетаминодифенил 1088  
*m*-Ацетаминодиэтиламин 823  
 4-Ацетамино-*K*-лево-7-кислота 668  
 N-*n*-Ацетаминофенил-1-нафтамин 1234  
 Ацет-*o*-анизидид 237, 757  
 Ацетанилид 32, 90, 125, 131  
 сульфирование 129  
 Ацетат- $\alpha$ -нафталид 224  
 Ацетатное волокно 298  
 Ацетатный шелк 724, 726  
 2-Ацетиллизарин, медный комплекс 939  
 6-Ацетиламино-*m*-анизидин-4-сульфокислота 206  
*m*-Ацетиламинодиэтиламин 644  
*n*-Ацетиламинофенол 213  
 N-Ацетиламантрахиноновая кислота 175  
 Ацетилаурамин, хлоргидрат 807  
 Ацетилацетон 621, 1345  
 2-Ацетилдиэтилантарный эфир 692  
 Ацетилен 241 и сл.  
 полимеризация 172  
 Ацетил-N-кислота 227, 505, 513, 547, 645, 711  
 N-ацетил-*J*-кислота 540, 560  
 Ацетил-*K*-кислота 667  
 Ацетил-S-кислота 615  
 Ацетилморфолин 266  
 2-Ацетилнафталин, окисление 166  
 4-Ацетил-1-нафтол-8-сульфокислота 198, 551  
 3-Ацетилпирен, плавка с серой 1187  
 N-Ацетилсульфанлиловая кислота 268  
 1-Ацетил-6-*o*-толуидиноантрапирин-дон-4-сульфокислота 935  
 Ацетилхлорид 169  
 Ацетилцеллюлоза 298, 300, 330, 1004—5, 1196, 1433, 1512, 1524  
 Ацетин 888

Ацет- $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтиламин, нитрование 132  
 Ацетоацет-*о*-анизидид 452, 747  
 Ацетоацетанилид 280, 480, 505, 579, 580, 603, 605—607, 703, 710, 711, 747, 800  
 4-Ацетоацетиламиноазобензол-4'-сульфоуксислота 654  
 2-Ацетоацетиламино-6-этоксисбензотиазол 743  
 Ацетоацетиламиноазобензол 650  
 Ацетоацетилфенилгидразид и его фенилгидразон 695  
 Ацетоацетат-*м*-4-ксилидид 747  
 Ацетоацеттолидид 762  
 Ацетоацет-*о*-толуидид (АТ) 747  
 Ацетоацет-*п*-хлоранилид 1204  
 Ацетоацетхлоранилиды 747  
 4-Ацетодифенил, окисление 169  
 9-Ацетоксиантрацен 188  
 Ацетон 241, 478, 680, 1166, 1490, 1493  
 пиролиз 243  
 Ацетонитрил 703  
 Ацетоуксусная кислота, ариды 747—749, 763  
 этиловый эфир см. Ацетоуксусный эфир  
 Ацетоуксусный эфир 244, 245, 480, 655, 694, 704, 747, 978, 1375 и сл.  
 Ацетофенон 46  
 сплавление с серой 1187  
 Ацет-*о*-толуидид 1225  
 алкилирование 125  
 хлорирование 106  
 Ацето-*м*-толуидид 111, 131  
 Ациламиноантрахиноны 39, 91, 990, 1009—21, 1467 и сл.  
 крашение в свойства 1009—10  
 получение 1010—12  
 строение и цвет 1012—21  
 1-Ациламино-6-нафтол-4-сульфо-кислота 547  
 N-Ациламинотримеллитовые кислоты 863  
 м-Ацилацетиламинобензальдегид, ацеталь 1379  
 3-Ацилбензантроны 1101  
 N-Ацилдиаминны 1222  
 N-Ацил-Н-кислота 227, 539, 545 и сл.  
 N-Ацил-Ј-кислота 552  
 Бакедит 136  
 Бактериологическая краска 895  
 Барбитуровая кислота 481, 893, 1345  
 Батохромный эффект 363

Баттиковое крашение 1006  
 1-(N),2-Бензакридонил-триант-римиды 1067  
 Бензальанилин 400, 408  
 Бензальдегид 86, 90, 161, 162, 810, 813, 815, 816, 853, 869, 1276, 1282, 1372 и сл.  
 фенилгидразон 481  
 Бензальдегид-2,4-дисульфокислота 72, 162, 818, 819, 854  
 Бензальдегид-*о*-сульфоуксислота 817, 837  
 Бензальдегидсульфоуксислоты 162  
 Бензальдегид-*п*-сульфонат натрия 70  
 Бензальхлорид 85—87, 161  
 1-Бензамидоантрахинон 776  
 1-Бензоиламино-4-*п*-бензолазо-ан-п-лино-2-метилантрахинон 977  
 5-Бензоиламино-1,1'-диантримид-2'-карбоновая кислота 1059  
 4-Бензамидо-2,5-диметоксианилин 271, 755  
 4-Бензамидо-2,5-дизетоксианилин 277, 279, 505, 755, 759  
 6-Бензамидо-*м*-4-конидин 754  
 6-Бензамидо-4-метокси-*м*-толуидин 755  
 1-Бензамидонафталин 479  
 1-Бензоиламино-4- $\beta$ -нафтиламино-антрахинон 977  
 1-Бензоиламиноантрахинон 1424  
 Бензанилид 775  
 1,2-Бензантрахинон 1027, 1474  
 1,2-Бензантрацен 49, 59, 60, 1474  
 Бензантрон 1100  
 Бензантрон 32, 69, 165, 166, 188, 248, 289, 990, 1084, 1094, 1096, 1098—101, 1102—5, 1107, 1110—11, 1119, 1121, 1123, 1140  
 Бензантрон(ы), производные 991, 995  
 Бензантрон-3,4-дикарбоновая кислота, ангидрид 1145  
 4-Бензантранилакриловая кислота 1117  
 Бензантрониламиноантрахиноны 985  
 3-Бензантронил-1-антрахинонил-сульфид 1146  
 Бензантронилпирозолантрон 1138  
 3-Бензантронилселенид 1117  
 Бензантроновая конденсация 1099, 1100  
 Бензантроновая реакция 1119  
 Бензантронселеназолы 1125  
 Бензантрон-9-сульфоуксислота 1101  
 Бензантронтиазолы 1125  
 Бензантронхинолин 1119 и сл.  
 Бензаурин 836

Бензгидрольный (карбинольный) метод синтеза N-алкилпрозанилинов 821  
 Бензидин 21, 32, 118, 151, 153—155, 160, 256, 267, 487, 508, 511, 519, 520, 530—532, 566, 568—575, 581, 589, 615, 617, 640—644, 649—652, 669, 671, 673, 674, 678, 684, 686, 693, 702, 717, 718, 755, 905, 970, 1064, 1221, 1223, 1249, 1256, 1276, 1442, 1449, 1456, 1498, 1504, 1510  
 Бензидин-3,3'-дигляколевая кислота 156, 628  
 Бензидин-2,2'-дикарбоновая кислота 697  
 Бензидин-3,3'-дикарбоновая кислота 156, 682, 687, 703  
 Бензидиндиоксисукусная кислота 616  
 Бензидин-*о*-дисульфокислота 157, 571, 650, 705  
 Бензидин-*м*-дисульфокислота 157, 524, 579, 589, 699  
 Бензидин-*о*-моносульфокислота 157, 576, 649  
 Бензидиновая перегруппировка 153, 154, 156, 157  
 Бензидин солянокислый 887  
 Бензидинсульфон 157, 1462  
 Бензидинсульфон-дисульфокислота 157  
 Бензиламин 469  
 Бензил-3-амино-4-метоксифенил-сульфон 754, 757  
 Бензиламинны 1222  
 N-Бензиланилин 124  
 Бензил-3-ацетиламино-4-метоксифенилсульфон 757  
 6-Бензилбензантрон 1101  
*о*-Бензилбензойная кислота 188, 189  
 Бензилдизазоаминобензол 469  
 Бензилден-*о*-аминофенол, медные комплексы 625  
 Бензилденбромпировиноградная кислота 1393  
 Бензилдениндандион 1369  
 Бензилденхлорид см. Бензальхлорид  
 Бензилмагнийхлорид 73  
 Бензилметиланилин 124  
 1-Бензилнафталин 166, 1100  
 N-Бензил- $\alpha$ -нафтиламин 896  
 Бензиловый спирт 161  
 производные 676  
 N-Бензилортаниловая кислота 726  
 Бензилпрозанилин 828  
 N-Бензилсульфанилат, натриевая соль 1005

N-Бензилсульфаниловая кислота 205, 1188  
 натриевая соль 994  
 Бензилтиол 1303  
 N-Бензил-*о*-толуидин 816, 833  
 2-N-Бензил-*м*-толуилендиамин 869  
 Бензилхлорид 34, 85—87, 166, 205, 807  
 транс-2-Бензилциклогексиламин 985  
 Бензилэтиламин 124, 815, 816, 818  
 Бензилэтиламинсульфоуксислота 21, 816  
 N-Бензил-N-этил-*м*-толуидин-сульфоуксислота 205  
 Бензимидазол 1371  
 Бензимидазолсульфонат 1007  
 4,5-Бензидан 48  
 1,2-Бензкарбазол 773  
 2,3-Бензкарбазол 49  
 1,9-Бензксантен 48  
*ms*-Бензодиантрон 1125  
 1-Бензоиламиноантрахинон 1009, 1011—12, 1016, 1409, 1420, 1469, 1499  
 2-Бензоиламиноантрахинон 1469, 1499  
 Бензоиламиноантрахиноны, лейко-соединения 1468 и сл.  
 Бензоиламинобензантрон 1140  
 1-Бензоиламино-4-*п*-карбоксни-линоантрахиноны 1019  
 1-Бензоиламино-4-метоксиантрахинон 1016  
 1-Бензоиламино-4-оксиантрахинон 1016  
 1-Бензоиламино-4,5,8-триоксиантрахинон 1016  
 1-Бензоиламино-5-хлорантрахинон 1025  
 2-Бензоиламино-3-дианоантрахинон 1023  
 2-Бензоилантрахинон 1053  
 2-Бензоилбензантрон 1094  
 3-Бензоилбензантрон 1093—95  
 4-Бензоилбензантрон 1095 и сл.  
 1-Бензоил-4-бензилнафталин 166  
*о*-Бензоилбензойная кислота 32, 188—190, 993  
 производные 859  
 N-Бензоил-7,7-диметилпидито 1158  
 9,10-Бензоилперилеи-3,4-дикарбоновая кислота, ангидрид 1365  
 N-Бензоил-Н-кислота 227, 524—525, 546, 562  
 N-Бензол-Ј-кислота 230, 231, 560, 644, 683, 1446, 1466 и сл.  
 N-Бензоил-К-кислота 546  
 1-Бензоилнафталин 1098  
 Бензоилнафталины 165  
 4-Бензоил-1-нафтол 743



- Бензоилнитрат 90  
 о-Бензоилоксиацетофенон 848, 849  
 Бензоилуксусная кислота, ариламиды 749  
 Бензоилхлорид 87, 162, 165—167, 182, 900, 905, 1011, 1016, 1037, 1094, 1167—69, 1367  
 N-Бензоил-N-этил-*n*-фенилендиамин 124  
 Бензойная кислота 47, 49, 50, 53, 86, 161, 166—168, 827, 828, 944, 1016, 1282  
   ангидрид 848  
   замещенные 834, 1195  
   натриевая соль 848, 993  
   *m*-сульфохлорид 1206  
 Бензокаин 168  
 1,2-Бензокарбазол 1497  
 Бензоксазол 1318, 1319, 1371  
 Бензоксазолон 211, 213  
 Бензол 17, 20, 34, 41—45, 49, 51, 52, 57, 60—63, 65—69, 71, 72, 83—85, 89—92, 103, 136, 160, 165, 166, 190, 205, 374, 388, 438, 508, 807, 809, 1090, 1161, 1471 и сл., 1489  
   нитрование 89—92  
   сульфирование 71, 72  
   хлорирование 84  
 4-Бензолазо-азобензол 1501  
 Бензолазоаминокарбазол 905  
 10-Бензолазо-9-антрол 496  
 Бензолазо-N-кислота 489  
 Бензолазо-о-крезотиновая кислота 637  
 1-Бензолазо-2-нафтиламин 113, 539  
 Бензолазо- $\alpha$ -нафтиламин 882  
 4-Бензолазо-1-нафтиламин 881  
 2-Бензолазо-1-нафтиламин-5-сульфокислота 233  
 1-Бензолазо-2-нафтол 495, 497, 498, 1492  
 2-Бензолазо-1-нафтол 497, 498  
 4-Бензолазо-1-нафтол 471, 494, 496, 498  
 2-(5-Бензолазо-2'-окси-4'-метил)-бензоил-3-нитробензойная кислота 953  
 5-Бензолазо- $\beta$ -резорциловая кислота 492  
 2-Бензолазорезорцин 1504  
 4-Бензолазорезорцин 465, 492, 1503 и сл.  
 5-Бензолазосалициловая кислота 215  
 Бензолазофенолы 489, 495 и сл.  
 1-Бензолазо-2-этоксинфталин 226  
*m*- и *n*-Бензолдисульфокислота 72  
 Бензолсульфокислота 71—73, 268, 755  
   натриевая соль 788  
   пропиловый эфир 1333  
 N-Бензолсульфонил-N-кислота 546  
 Бензолсульфо-*o*-толуидид 131  
 Бензолсульфохлорид 119, 240, 537, 563, 581, 901 и сл.  
 Бензолтри- и тетракарбоновые кислоты 174  
 Бензоморфоллин, трифторметильные производные 732  
 Бензонитрил 43, 46, 50, 53  
 1,1,2-Бензоперилендикарбоновый ангидрид 1089 и сл.  
 Бензо-1,3-тиазо-2-тионий хлористый 1257  
 Бензотиазол-2-карбоновая кислота 1019  
 4,5-Бензотиазидоксид 1286  
 1,2,3-Бензотиазол 260  
 Бензотрихлорид 85—87, 161, 167, 182, 911, 1275, 1306  
 Бензофенон 166, 1282  
 4-Бензофурил-2-метилтиазол 1338  
 Бензохинолин 867  
 Бензохинон  
   оксипроизводные 911  
   производные, встречающиеся в природе, 914—918  
*n*-Бензохинон(ы) 183—184, 194, 215, 905, 906, 911, 1465  
   галогенированные 904  
 5,6-Бензо-7-хлортиазидоксид 1184 и сл.  
 1,2-Бензпирен 49, 1474, 1496 и сл.  
   хроматографирование 1494  
 1,7-Бензпирен 1496  
 2,3-Бензпирен 59, 60  
 3,4-Бензпирен 483  
 4,5-Бензпирен 49  
 1',2'-Бензпирен 1145  
 Бенселеназол 1308, 1318 и сл.  
 1,4-Бензтиазин 906  
 Бензтиазол 1308, 1318—20, 1324  
   модэтилат 1320  
   производные 1317  
 2-(*n*-2'-Бензтиазолилбензил)-бензтиазол, диомдэтилат 1332  
 4,5-Бензтиазидоксид 1185, 1191  
 6,7-Бензтиазидоксид 1179  
 1,2- и 2,3-Бензфлуорен 49  
 Бензэритрен 49  
 Биксия 1452, 1454  
 Бис-акридон 1474  
 Бис-N-алкиллириазолонантронылы 1138  
 Бис-*n*-аминобензоил-*m*-фенилендиамин 569  
 Бис-4-амино-3-карбоксифенилмочевина 703  
 Бисаминопропиловый эфир 1377

- 1,1-Бис-*n*-аминофенилциклогексан 160  
 1,2-Бис(антрахинонилкарбонил)-гидразин 1047  
 2-Бис-антрахинонилметилсульфид 1271  
 Бис-антрахинонтиопирая 1270  
 Бис-ацетоацет-*o*-толидид 25, 743  
 1,4-Бис-ациламиноантрахиноны, лейкосодержащие сернокислых эфиров 1206  
 Бис-ациламиноариламинохиноны 905  
 2,4-Бис-ациламино-1-оксантрахинон 1044  
 1,4-Бис-бензоламиноантрахинон-6-карбоновая кислота 1048  
 4,4'-Бис-бензоламино-1,1'-диантраимид 1027  
 4,4'-Бис(бензолазо)азобензол 494  
*n*-Бис-бензолазобензол 493  
 2,4-Бис-бензолазо-1-нафтол 498  
 2,4-Бис(бензолазо)-резорцин 465, 1503 и сл.  
 4,6-Бис-бензолазорезорцин 1503 и сл.  
 4,6-Бис-бензолазорезорцин-2-карбоновая кислота 492  
 4,4'-Бис-бензолазостильбен-2,2'-дисульфокислота 717  
 1,4-Бис-*n*-бутиланилинантрахиноны 985  
 Бис-диазобензидин 469  
 Бис-диалкиламинобензгидрол 818 и сл.  
 4,4'-Бис-диметиламинобензофенон 21, 164, 805, 1373  
 3,6-Бис-диметиламино-9,10-дигидроакридин 868  
 4,4'-Бис-диметиламинодифенилметан 805, 806, 868  
 Бис-диметиламинооксантгидрол 852 и сл.  
 Бис-диметиламинооксантен 852  
 4,4'-Бис-диметиламинотиобензофенон 805 и сл.  
 Бис-диэтиламинобензгидрол 818  
 4,4'-Бис-диэтиламинодифенилметан 834  
 2,3-Бис-индол-индиго 1150  
 2,2'-Бис-индол-индиго 1150 и сл.  
 1152—63  
 2,3'-Бис-индол-индиго (и производные) 1189  
 3,3'-Бис-индол-индиго 1151  
 1,4-Бис-метиламиноантрахинон 129, 921  
 1,5-Бисметиламино-4,8-диоксантрахинон 921  
 4,4'-Бис-(6-метилбензтиазил-2)-азобензол 1220  
 2,2'-Бисметилмеркаптоазобензол, хроматографирование 1501  
 Бис- $\beta$ -нафтиндолиндиго, дибром-производное 1169  
 Бисоксазины 1475  
 N,N-Бис- $\beta$ -оксэтиланилин 125, 728, 797  
 N,N-Бис- $\beta$ -оксэтил-*m*-толуидин 728  
 N,N-Бис- $\beta$ -оксэтил-*m*-хлоранилин 728  
 Бис-4,3-пирентиофениндиго 1187  
 1,4-Бис-полиметилфениламиноантрахиноны 969  
 Бистетрагидрохинолид 1331  
 2,2'-Бис-тионафениндиго (и производные) 1150, 1180—89  
 1,5- и 1,8-Бис-*m*-толуидиноантрахинон 351  
 1,5- и 1,8-Бис-*n*-толуидиноантрахинон 960  
 3,5-Бис-трифторметиланилин 1081  
 1,3-Бис-трифторметилбензол 756  
 1,4'-Бис-(2',4',6'-третил)-анилиноантрахинон-2-сульфокислота 969  
 1,4-Бис-*n*-феноксанилиноантрахиноны 985  
 1,4-Бисфталмидоантрахинон 1015  
 2,5-Бис-*n*-хлорамино-1,4-бензохинон, осернение 1277  
 Бис-хлорацетил-*n*-фенилендиамин 680  
 Бисхлорметил-4,4'-добензтиазолил-(2)-азобензол 586  
 Бланкофоры 1392  
 Болетол 953  
 BON-Кислота см.  $\beta$ -Оксинафтойная кислота и 2-Окси-3-нафтойная кислота  
 Бразил 1497  
 Брезилан (бразилин) 851  
 Бреттолы 743, 744, 761  
 «Британский процесс», 62  
 3- и 4-Бромализарин 940  
 4-Бромализарин-2-сульфокислота 975  
 2-Бром-1-амино-4-анилиноантрахинон 1077  
 1-Бром-2-аминоантрахинон 1045  
 2-Бром-1-аминоантрахинон 1080, 1137  
 3-Бром-1-аминоантрахинон 801  
 3-Бром-2-аминоантрахинон 1084  
 1-Бром-4-аминоантрахинон-3-сульфокислота 1059, 1061  
 4-Бром-1-аминоантрахинон-2-сульфокислота 24, 89, 928, 961, 963, 966—968, 970, 982, 1059, 1464  
 2-Бром-1-амино-4-ариламиноантрахиноны 929  
   2-сульфокислоты 929  
   2-меркаптопроизводные 929

- 3-Бром-9-аминобензантрон 1107  
 2-Бром-1-амино-4-оксипантрахинон 1076  
 2-Бром-1-амино-4-*n*-толуидино-антрахинон 128, 351  
 4-Бром-*o*-анизидин 744  
*n*-Броманилин 258, 462, 891  
 4-Бром-6-анилиноантрапиридон 922  
 1-Бром-4-анилиноантрахинон 930  
 10-Бром-9-антрон 190  
 3-Бром-1-ацетиламиноантрахинон 1041  
 1-Бром-4-ацетиламино-3-метилантрахинон 1040  
 3-Бромбензантрон 166, 1117, 1120, 1121, 1138, 1274  
 2-*n*-Бромбензоиламиноантрахинон 1062  
*o*-Бромбензонитрилы 1292  
 3-Бром-1,2-диаминоантрахинон 1043  
 3-Бромдипиридин 180, 750  
*n*-Бромдиметиланилин 822  
 6-Бром-2,4-динитроанилин 729  
 5-Бромизатин 1172  
   хлорид 1178  
 5-Броминдиго 1167  
 Бромистый метилен 1337  
 Бромистый пептилпиридиний, аммонийная соль 1007  
*o*-Бром-*n*-метилазобензол 1505  
 1-Бром-4-метиламиноантрахинон 960  
 2-Бром-1-метиламиноантрахинон 1080  
 6-Бром-3-метилантрапиридон 1144  
 1-Бром-2-метилантрахинон 1091  
 6-Бром-7-метиллизатин 1191  
 7-Бром-5-метокси-4,6-диметиллизатин 1179  
*o*-Бромнафталин 88, 140  
 2-(4-Бром-1-нафтил)-антрахинон-2,3'-оксазол 1064  
 4-Бром-1-нафтол 1192  
 6-Бром-2-нафтол 600  
 3-Бром-9-нитробензантрон 1120  
*m*-Бромнитробензол 97  
 3-Бром-1,9-пирозолантрон 1137  
 Бромпирантрон 1409  
 6- и 8-Бромпиримидантроны 1141  
 3-Бромпиридин 166  
 5-Бромрезорциловая кислота 174  
 2-Бромрезорцин 857  
 4-Бромрезорцин 174  
 5-Бромсалициловый альдегид, ангилы 1393  
 3-Бром-толил-2-гидразин-5-сульфо-кислота 693  
*o*- и *n*-Бромтолуол 259  
 Бромтримеллитовые кислоты 864  
 4-Бромфталевая кислота 171  
 6- и 7-Бром-2-*n*-хлорфенилантрахинон 1144  
 2-Бромхилизарин 975  
 2-Бром-1-цианоантрахинон 1122  
 6-Бром-2-циано-4-нитроанилин 736  
 Бручеровская девальция 416, 417, 430—433, 442  
 Була N 243 ●  
 Бутадиен 194, 242, 399, 482, 1382  
*n*-Бутанол 78, 241  
*m*-Бутиламин 1508, 1526  
*n*-Бутиланилин 124  
*n*-Бутиланилины 125  
 трет. Бутилбензол 393  
*N*-*n*-Бутил-*N*- $\beta$ -оксиптиланилин 125, 729  
*N*-*n*-Бутил-*N*- $\beta$ -оксиптилкрезидин 728, 729  
*N*-*n*-Бутил-*N*- $\beta$ -оксиптил-*m*-толуидин 728 и сл.  
*n*-Бутил-*o*-толуидин 818  
*n*-трет. Бутилфенол 594, 606  
 Бутилформамид 266  
 2-Бутоксип-5-аминопиридин 553  
 «Wacker-процесс» 244  
 Вакуумная ультрафиолетовая об-ласть 383  
 Ванадневый черный 889  
 Ванилин 164, 840  
*N*-Винил-ацетамид 785  
 Винилацетат 311  
 Виниловое смещение 428—430  
 Винилметилкетон 822  
 4-Винилоксиазобензол 534  
 Винилхлорид 242, 311, 534  
 Винион 311, 1512  
 Виоформ 210  
 Вискозное волокно 298, 1386, 1405, 1447, 1458—59, 1524, 1528  
 Витамин А 1493, 1514  
 Витамин В<sub>2</sub> 107, 893  
 Витамин С 1493  
 Витамин D<sub>2</sub> 1493  
 Витамин К 185, 917  
 Витамин К<sub>1</sub> 917, 1493  
 Витамин К<sub>2</sub> 917  
 Витамин Р 849, 851  
 Водородная связь 386, 387, 465, 474, 476, 491, 496—498, 622, 775—776, 1434, 1448, 1451, 1455, 1461, 1467  
 Волокно из ацетилцеллюлозы 298  
 Волокно штапельное, см. Штапельное волокно  
 Воски 295  
 Восстановление 68, 100, 103—115, 117, 118, 257, 319, 375, 376, 500, 501, 689  
   антрахинона 188, 189  
   нафтиламинов 112, 113  
   нафтолов 142

- Восстановление  
 нитробензола 103, 104, 151, 152, 154 и сл.  
*o*-нитронафталина 111  
 по Клару 1272  
 хинона 111  
 Вспомогательные вещества при крашении 344, 1449  
 Выбиримость красителя 1535  
 Вырождение крайних структур 428—437  
 Вытапливание 84, 85, 94, 96  
 Выцветание  
   азокрасителей 528 и сл.  
   красителей, механизм 1386—89  
 Галлацетофенон 379  
 Галлобензофенон 911  
 Галловая кислота 851, 858, 897, 900, 944, 951, 1209, 1389  
   амид 897, 898, 900  
   анилид 897  
   метиловый эфир 897  
 5-Галоген-2-ариламино-*n*-бензо-хиноны 905  
 Галогенхинолин, нодалкилаты 1310  
 Галоидирование 83—90  
 4-Галоидо-7-алкоксизатин 1192  
 4-Галоидо-1-аминоантрахинон-2-сульфокислоты 968  
 3-Галоидо-2-амино-1,4-нафтохинон 1357  
 4-Галоидоантрахинон-1,2 и 2,1-оксазолы 1044  
 5-Галоидо-1,4-бисароиламиноантрахинон 1062  
 8-Галоидо-1,2-нафтиноиндоксил 1187  
 4-Галоидо-1-оксароиламиноантрахинон-6- и 7-сульфокислоты 968  
 5-Галоидопиразолантроны 980  
 6-Галоидо-4-этилтиоиндоксил 1186  
 Галохромиа 378  
 Гаммексан 85  
 Гваякол 47, 164, 465, 840  
 Гексаброминдиго 1202  
 $\alpha$ -Гексагидрофлавантрон 1133 и сл.  
 $\beta$ -Гексагидрофлавантрон 1133 и сл.  
 Гексадекахлорфталацианин меди 1294  
 Гексаметилбензол 412  
 Гексаметилпарарозанилин 822  
 Гексанитродекациклин 1226  
 Гексанитродифениламин 453, 1498  
 1,2,4,6,7,8-Гексаоксиантрахинон 947, 956  
 1,2,4,6,7,8-Гексаоксиантрахинон-3,7-дисульфокислота 947  
 1,2,4,6,7,8-Гексаоксиантрахинон-моносульфокислота 957  
 Гексахлорбензол 85  
 3,3',6,6',7,7'-Гексахлориндантрон 1079  
 Гексахлорксилолы 87, 172  
 4-*n*-Гексидрезорцин 137  
 Гексоза 1432  
 Гельминтоспорин 952  
 Гематенн 850, 851  
 Гематоксалин 851  
 Гемимелитол 45  
 Гемиян 26, 1281  
 Гемидианины 1339—42  
 Гемоглобин 622, 1281  
 Гентизин 847  
*n*-Гептан 62  
 3-Гептул-амино-*N*-октадецилфтал-имид 1381  
 Германин 228  
 Гесперидин 849  
 Гигроскопические агенты 1219  
 Гидразин 1298  
 1-Гидразинантрахинон 1138  
 Гидразингидрат 215  
 2,2'-Гидразоантрахинон 1068  
 Гидразобензол 151—155, 1397  
 Гидралдит 340  
 Гидриден 45  
 Гидроксилрование 133—143  
 Гидролиз  
   2,4-динитрохлорбензола 144  
   2,5-дихлорнитробензола 145  
    $\alpha$ -нафтиламина 140  
   хлорбензола 133, 135 и сл.  
 Гидрол Михлера 164, 165, 414, 807, 815, 821—823, 825, 829, 895  
   хлоргидрат 806 и сл.  
 Гидрохинон 48, 139, 183, 184, 215, 465, 848, 1209, 1389  
   диметиловый и диэтиловый эфи-ры 146  
 Гидроцеллюлозы 296, 1210  
 Гикс (инсектицид) 85  
 Гилеридин 1125  
 Гилеркохьюгация 397  
 Гиперхромный эффект 364  
 Гипохромный эффект 364  
 Гипсохромный эффект 364, 966  
 Гистазарин, монометиловый эфир 951  
 Гистидин 1476, 1479 и сл.  
 Глаз человека и восприятие света 364  
 Глюксаль 1045, 1047, 1127  
 Глюкоксилиден-бис-антрон 1127  
 Глицерин 248, 865, 888, 942, 929, 960, 1098—99, 1120—21, 1337, 1389, 1391  
 Глицин 307, 621, 1476  
 Глутаконовая кислота 1321, 1331  
 Глутаконовый альдегид, дианил 1317—18, 1330, 1339

Глутаминовая кислота 1476, 1477, 1514  
 Глутаровая кислота 242  
 Глюкоза 1014  
 Глюкозамин 271  
 β-4-Глюкозидоглюкоза 1432  
 Голубая проба 1406, 1409  
 Гомокатехин 47  
 Госсипол 295  
 Гофмановская перегруппировка 1122  
*п*-Гуанидилбензолсульфокислота 272  
 Гуанидин 612

Дайметр 1536  
 ДДТ 83  
 Деацитит В 1514  
 Дегидроиндиго (и бисульфитное производное) 1197 и сл.  
 Дегидротио-*м*-4-ксилидин 1504  
 Дегидротио-*м*-4-ксилидинсульфокислота 710 и сл.  
 Дегидротио-*п*-толуидин 505, 706—708, 710, 711, 1225, 1249, 1256, 1380, 1455, 1467, 1510  
 Дегидротио-*п*-толуидин-дисульфокислота 712  
 Дегидротио-*п*-толуидин-5,7-дисульфокислота, окисление 709  
 Дегидротио-толуидин-моносульфокислота 1220  
 Дезоксализарин 949  
 Дезоксихоловая кислота 1505  
 Дейкотроп W 1007  
 Декалин 54  
 Декаметилдифенил 482  
 Декарбокслирование 92, 167  
 Декатировка мокрая 304  
 Декациклен и нитропроизводные 1226  
 Декролин 345  
 Декстрин 281, 992  
 Декстроза 1226  
 Дерево Мюнзели 370—372  
 Десенсибилизаторы 877—879, 1353 и сл.  
 Десмодур Т 94  
 Десорбция («сход») красителя с волокна 1429 и сл.  
 Десульфирование антрахинонсульфокислот 83  
 Десульфирование нафталинсульфокислот 75, 77  
 Десульфирование *о*-хлортолуолсульфокислоты 86  
 Джут 298, 559  
 ДНД-процесс 62  
 Диаграмма цветовая 368—370  
 Диазапиратрон 1424

4,9-Диазапирен, 5,10-бис-(*о*-карбокситенил)-производное 1135  
 1,4-Диазин 874  
 Диазоаминосоединения 270—273  
*о*-Диазо-бензойная кислота 1180  
 Диазо GD 279  
 Диазогидрат 461  
 Диазодинитрофенол 252 и сл.  
 Диазокарбониланин 1354  
 Диазометан 1254  
 1-Диазо-2-нафтол-4-сульфокислота 264, 276, 596  
 Диазофталиды 257  
 Диазония соли  
 анализ 262 и сл.  
 двойные соли 265—267  
 действие щелочей 262 и сл.  
 строение и реакции 256—264  
 солянокислые и сервокислые 265  
 твердые соли 269  
 Диазоокисн 224, 252, 257, 258, 260, 261, 280, 2593, 701  
 «Диазончатый» процесс см. Диазопечать  
 Диазопечать 277—282, 708  
 Диазопол А 325, 764, 765  
 Диазосоединения  
 стабилизированные для печатных красок 270—275  
 стойкие формы 264—269  
 фотохимия 276  
 Диазосульфиды (тиадназолы) 260  
 Диазосульфаты 265, 273—275, 282  
 Диазотаты 262, 461  
 Диазотирование 19, 20, 250—256, 666  
 методы 250  
 механизм 254  
 скорость 255  
 2-Диазофенол-6-сульфокислота 693  
 Диазофенолы 257  
 Диазофотография 277—282  
 Диазоцианаты 94  
 Анализ азокрасителей 503  
 1,4-Диалкиламиноантрахиноны 920, 929, 969  
*п*-Диалкиламинобензальдегид 1340  
 Диалкиламино-*п*-крезол 896  
*м*-Диалкиламинофенолы 852, 853, 859  
 Диалкиланилины 164 и сл.  
 Диалкилафталиновосульфокислоты 78  
 2,5-Диалкокси-4-аминоацетанилд 277  
 Диалкокси-*п*-аминодифенилы 277  
 2,5-Диалкоксанилины 647  
 Диамиланилин 467  
 Диаминазобензол 1030, 1462  
 2,4-Диаминазобензол-4'-сульфамид, монохлоридрат 355

3,3'-Диаминазоксибензол, производные 578 и сл.  
 Диаминазокситолуол 152, 570  
 3,6-Диаминоакридин 865  
 Диаминоакридиния ионы 864  
 3,6-Диаминоакридинсульфат 865  
 Диаминоакридины 867  
 4,4'-Диамино-2-анилинодифениламин 876 и сл.  
 4,8-Диаминозатрауфин 920  
 дианзонольное производное 1016  
 1,2-Диаминоантрахинон 116, 117, 1071, 1081, 1499  
 1,3-Диаминоантрахинон 117  
 1,4-Диаминоантрахинон 117, 920, 921, 957, 958, 980, 1014, 1018, 1019, 1022, 1039, 1041, 1042, 1077, 1140, 1499—1501  
 производные 926, 934, 980  
 частично метилированный 921  
 1,5-Диаминоантрахинон 32, 98, 117, 920, 921, 960, 1009, 1011, 1014, 1026—1028, 1033, 1034, 1038, 1122, 1409, 1499 и сл.  
 1,6- и 1,7-Диаминоантрахинон 117  
 1,8-Диаминоантрахинон 117, 960, 1009, 1038, 1499, 1500 и сл.  
 2,3-Диаминоантрахинон 116, 1045  
 2,6-Диаминоантрахинон 117, 1275, 1499 и сл.  
 2,7-Диаминоантрахинон 118, 1275  
 1,5-Диаминоантрахинон-2-сульфокислота 964, 1141  
*о*-Диаминоантрахиноны 1043  
 1,4-Диаминоантрахиноны 927, 970  
 бензонильные производные 1468  
 1,5-Диаминоантрахиноны, бензонильные производные 1468  
 4,8-Диамино-1-арониламиноантрахинон 1018  
 2,4-Диаминоацетанилд 132, 1224, 1229  
 4,4'-Диаминобензанилд 683 и сл.  
 1,5-Ди-*п*-аминобензоламиноантрахинон 1409  
 Диаминобензолы ацетилированные 905  
 Диаминобензофенон 970  
*несим.*-Диамино-*п*-бензохинон, производные 904 и сл.  
 2,2'-Диамино-4,4'-бисдиметиламинодифенилметан 867 и сл.  
*м*-Диаминовая конденсация 864  
 4,4'-Диамино-1,1'-диантримид 965  
 2,2'-Диамино-1,1'-диантрахинонил 1068 и сл., 1130  
 4,4'-Диамино-1,1'-диантримид 1025 и сл.  
 3,12-Диаминодибензантрон 1107, 1120

16,17-Диаминодибензантрон 1106, 1108  
 Диамино-4,4'-добензантронил 1109  
 4,4'-Диаминодибензил 569, 1462  
 Диаминодигидроакридин 865  
 1,4-Диамино-2,3-дигидроантрахинон 957  
 3,8-Диамино-4,7-диметилакридин 1221  
 3,6-Диамино-2,7-диметилакридинсолянокислый 428  
 4,5-Диамино-1,8-диметиламиноантрахинон 923  
 4,8-Диамино-1,5-диметиламиноантрахинон 923  
 4,8-Диамино-1,5-диметоксидантрахинон 923  
 4,4'-Диамино-2,4-динитрофенилфуксонин 826  
 1,5-Диамино-4,8-диоксантрахинон 99, 921  
 мочевиное производное 922  
 4,5-Диамино-1,8-диоксантрахинон 919, 921  
 мочевиное производное 922  
 4,8-Диамино-1,5-диоксантрахинон 151, 919  
 аминирование 118  
 1,5-Диамино-4,8-диоксантрахинон-3,7-дисульфокислота 71  
 4,5-Диамино-1,8-диоксантрахинон 2,7-дисульфокислота 972  
 15,18-Диамино-16,17-диоксидибензантрон 1114  
 2,2'-Диаминодифенил 1135  
 2,4'-Диаминодифенил 153  
 4,4'-Диаминодифениламин 110, 158, 184, 510, 534, 577, 677, 755, 760, 873, 891  
 4,4'-Диаминодифениламин-2-сульфокислота 158  
 2,2'-Диаминодифенилдиселенид 1334  
 2,2'- и 4,4'-Диамино-дифенилдисульфид 1245  
 2,2'-Диаминодифенил-4,4'-дисульфокислота 160  
 3,6-Диаминодифениленоксид 570  
 4,4'-Диаминодифенилметан 159, 510, 569, 967, 1462  
 4,4'-Диаминодифенилметан-2,2'-сульфон 251  
 Диаминодифенилметаны нитрированные 1463  
 Диаминодифенилмочевина 677, 703  
 3,3'-Диаминодифенилмочевина 570, 579  
 4,4'-Диаминодифенилмочевина 531, 568, 576, 653  
 3,3'-дикарбоновая кислота 703  
 3,3'-дисульфокислота 576, 654

Диаминодифениловый эфир 797  
 2,2'-Диаминодифенилсульфид 159, 1245  
 2,4'-Диамино-дифенилсульфид 1245  
 4,4'-Диаминодифенилсульфид 159, 534, 569, 589, 1245, 1462, 1471  
 4,4'-Диаминодифенилсульфид-2,2'-дисульфокислота 159  
 Диаминодифенилсульфиды 799  
 4,4'-Диаминодифенилсульфон 239  
 4,4'-Диаминодифенилтиомочевина 568  
 4,4'-Диаминодифенил-1,1'-циклогексан 581  
 1,4-Диамино-2,3-дифеноксиантрахинонсульфокислота 974  
 Диаминондигло 1167  
 3,6-Диаминокарбазол 570, 579, 1462  
 2,6- и 4,6-Диамино-*m*-ксилол 467  
 3,6-Диамино-10-метилакридиний хлористый 866  
 5,7-Диамино-2-метилантрахинон 193  
 4,4'-Диамино-2-метилфенил-1,1'-азо-нафталин 731  
 1,4-Диамино-2-метоксиантрахинон 921, 933  
 1,2-Диаминонафталин 113  
 1,4-Диаминонафталин 113, 569 производные 578  
 1,5-Диаминонафталин 113, 568 и сл. производные 578  
 1,8-Диаминонафталин 112—114  
 2,6- и 2,7-Диаминонафталин 475  
 1,5-Диаминонафталин-3,7-дисульфокислота 233, 652  
 1,2-Диаминонафталин-5-сульфокислота 233, 1366  
 1,8-Диаминонафталин-4-сульфокислота 598, 609  
 1,8-Диаминонафтол-4-сульфокислота 595  
 2,4-Диаминопиридин 484  
 2,6-Диаминопиридин 484, 553  
 4,6-Диаминопиримидин 485  
 4,4'-Диаминостильбен 531, 568, 1462 *цис*- и *транс*-формы 1463—65  
 4,4'-Диамино-2,2'-стильбендисульфокислота 33, 158, 650, 704, 713, 722, 969, 1394  
*N*-бензоильные производные 722  
 4,4'-Диаминостильбен-3,3'-дисульфокислота 510, 969  
 4,4'-Диамино-*o*-терфенил 1463  
 4,8-Диамино-1,3,5,7-тетраоксиантрахинон-2,6-дисульфокислота 955  
 7,7-Диаминотрифталинон 1185  
 2,6-Диаминотолуол-4-сульфокислота 208, 570, 583

Диаминотрифенилметан 580, 697, 810, 828, 967  
 2,7-Диаминофенантрехинон 799  
 2,4-Диаминофенол 215, 1236, 1246  
 2,5-Диаминофенол 618  
 Диаминофлуорен 276  
 2,7-Диаминофлуорен 795  
 3,6-Диаминофлуорен 570  
 2,6-Диаминохлорбензол-4-сульфокислота 208, 209, 584  
 2,4-Диамино-6-хлор-триазин 659  
 Диаминохризаин 927  
 Дианизидин 155—157, 477, 511, 531, 566, 568, 569, 574, 575, 613, 616, 649—651, 667, 671, 675, 683—685, 687, 731, 740, 744, 755, 900, 1444, 1502, 1504  
*o*-Дианизидин 1456, 1457 и сл.  
 Дианизидин-*o*-дикарбоновая кислота 683  
 Дианилиндиантримиды 969  
 9,10-Дианилиноантрацен 1381  
 2,5-Дианилино-1,4-бензохинон 184  
 Дианилинобензохиноны, диалкоксо-производные 900  
 1,6-Дианилиногексан 935  
 1,5-Дианилинонафталин 1227  
 1,3-Дианилинонафталин-8-сульфокислота 882, 884  
 Дианилинофлуоран 862  
 3,6-Дианилинофлуораны сульфированные 862  
 Дианилинхинон, дианил 885  
 Дианиловое основание 1315 и сл.  
 1,1'-Диантрахинонил 192, 1125  
 4,4'-Диантрахинониллазобензол 1030  
 Диантрахинониламины 1023  
 2,2'-Диантрахинонил-1,1'-дикарбоновая кислота 1107, 1122  
 Ди- $\beta$ -антрахинонилладиметилсульфид 1027 и сл.  
 1,1'-Диантрахинонил-9,9'-диоксим 1136  
 Ди- $\beta$ -антрахинонилламочевина 1008, 1420  
 2,5-Диантрахинонил-1,3,4-оксадиазол 1047  
 1,2'-Диантрахинонилсульфид 1147  
 2,2'-Диантрахинониллазая 1272  
 Ди- $\beta$ -антрахинониллаэтилен симметричный 1422  
 Диантрахинониллаэтилены 990  
 Диантрацен 1493  
 1,1'-Диантримид 965, 1024, 1030, 1032, 1421  
 янтривание 1026  
 1,2'-Диантримид 1034, 1069, 1421  
 2,2'-Диантримид 1025  
 Диариламинобензохиноны 900, 904, 1277

Диариламинотриантримиды 969  
 Диарилгуанидины, соли карбоновых кислот 1297  
 1,3-Диарил-4,7-дигидроизобензафураны 1381  
 Диарилдисульфиды 1175  
 Диарилметаны сульфированные 992  
 2,4-Диарилпиррол 39, 493, 1372 и сл.  
 Диарилсульфон-карбоновая кислота 1206  
 1,4-Диароиламиноантрахинон-6-карбоновая кислота 1019  
 Диароилпирены 1129  
 4,5-Диароилциклогексены 1382  
 S-Диароилэтилены 1382  
 1,5-Диацетаминантрахинон 1409  
 N,N'-Диацетиляндигло 1158  
 2,4- и 4,6-Диацетилрезорцин 1504  
 N,N'-Диацетил-*n*-фенилендиамин 110  
 Диацетоацетил-*o*-толидид 798  
 9,10-Диацетокси-9,10-дигидроантрацен, *цис*- и *транс*-формы 189 и сл.  
 Диацетонитрил 703  
 Диацетоновый спирт 1493  
 4,6-Диацеторезорцин 491  
 Дибензамидоантрахиноны 22, 118  
 Дибензантрахинонил 1127  
 1,2,5,6-Дибензантрацен 1474, 1496  
 1,2,6,7-Дибензантрацен 1496  
 Дибензантрон 22, 39, 69, 1098, 1102—1110, 1122, 1302, 1473, 1475, 1508, 1512  
 водный куб 1207  
 лейкосоединение 1472  
 лейкоэфир 1207  
 3,3'-Дибензантронил, 1102-3, 1105, 1108  
 3,4'-Дибензантронил 1117  
 4,4'-Дибензантронил 1102-5, 1109-10, 1112, 1122  
 6,6-Дибензантрониламин 1101  
 3,3'-Дибензантронилдисульфид 1117  
 3,3'-Дибензантронилселенид 1115, 1117  
 3,3'-Дибензантронилсульфид 166, 1115, 1117  
 Дибензантроны 1002, 1102—6, 1361  
 средство к целлюлозе 1453  
 Дибензил 66, 246  
 Дибензиланилин 818  
 Дибензилдиметиламмония гидроокись 1432  
 Дибензилсульфокислоты 993  
 1,4-Ди-*транс*-2'-бензилциклогексил-аминоантрахинон 970  
 2,3,5,6-Дибенз(*o*)кумарон 48, 1497  
 2,3,7,8-Дибензо-1,6-диазапирен 1227  
 4,5,9,10-Дибензо-3,8-диазапирен 1227  
 Дибензо-*n*-диоксин 1020

1,4'-Дибензоиламиноантрахинон 1014-15, 1205, 1420  
 1,5-Дибензоиламиноантрахинон 118, 1011, 1409, 1420  
 2,6-Дибензоиламиноантрахинон 1275  
 1,5-Дибензоиламино-4,8-диоксиантрахинон 1409  
 1,5-Дибензоиламино-8-оксиантрахинон 1421  
 4,4'-Дибензоил-1,1'-динафтил 1102  
 8',8''-Дибензоиламино-1,1',4,1''-триантримид 1041  
 Дибензоиленаантрацен 1129  
 N,N'-Дибензоилиндигло 1158, 1168  
 Дибензоилнафталины 165, 1093—1095 и сл.  
 3,9-Дибензоилперилен 1117  
 1,6-Дибензоилпирен 1092  
 Дибензопиреленхинон 1084  
 5,6,11,12-Дибензперилен 4,10-хинон 1126  
 Дибензопирезин 874  
 Дибенз- $\gamma$ -пиран 847  
 4,5,9,10-Дибензпирен 260, 1088  
 2,3,6,7-Дибензпирен-1,8-хинон 1093, 1095, 1474  
 2,3,7,8-Дибензпирен-1,6-хинон 997, 1093, 1423, 1425, 1474  
 Дибензпиренхиноны 165—166, 1084, 1085, 1093—96, 1115, 1409, 1422  
 2,3,6,7-Дибензфенантрон 1497  
 Дибензфуран 184, 531  
 бромирование 180  
 2,2'-Дибензгидроазоилметан 1332  
 Дибензтиоафтен 49  
 1,3-Дибром-2-аминоантрахинон 1045, 1200  
 2,4-Дибром-1-аминоантрахинон 22, 89, 128, 959, 962  
 3,6-Дибром-5-амино-8-окси-1,4-нафтохинон-1-имин 914  
 Дибромантантрон 1409  
 1,3-Дибромантрахинон 117  
 1,4-Дибромантрахинон 959  
 2,3-Дибромантрахинон 20, 936  
 Дибромантрон 1098  
 Дибромбензантрон 1109  
 3,9-Дибромбензантрон 166, 1138 и сл.  
 Дибромволаантрон 1109  
 3,9-Дибром-4,10-добензоилперилен 1117  
 Дибромдобензпиренхинон 1409  
 1,1'-Дибромдиметиловый эфир 1302  
 Дибромдинитрофлуоресцен 857  
 Дибромдиоксибензоилбензойная кислота 856  
 2,7-Дибромдифениленоксид 1043  
 5,7-Дибромизатин 1172, 1189, 1190, 1401

5,7-Дибромизатин, хлорид 1179, 1192  
 6,15-Дибромизооволантрон 1118  
 3,3'-Диброминдантрон 1077  
 5,5'-Диброминдиго 1165, 1167  
 6,6'-Диброминдиго 1166  
 5,7-Диброминдоксил 1189  
 Дибром-о-крезолсульфоталени 843  
 Дибромксантопурпурин 856  
 2,6-Дибромнафталин 1042  
 2,6-Дибром-4-нитроанилин 251  
 2,6-Дибром-4-нитрофенол 185  
 1,7-Дибромперилен 1116  
 3,5-Дибромсалциловая кислота 491  
 Дибромтиомолсульфоталени 843  
 Дибромтиондоксил 1172 и сл.  
 Дибромфенолсульфоталени 843  
 3,7-Дибромфенолгваяниевый бромистый 909  
 Дибромфлавантрон 1135  
 Дибромфлуоресцен 857  
 2,6-Дибромхинон-4-хлорид 185  
 α,β-Дибромэтилен 906, 1112  
 Дибутиланилин 467  
 о-Дигалогенофенил-алкилсульфиды 1300  
 Дигалондоалкилтиониндоксил 1186  
 4,5-Дигалондо-7-алкоксиизатин 1192  
 3,9-Дигалондобензантрон 969  
 5,6-Дигалондоттиониндоксил 1179  
 9,10-Дигидроакридин 48, 847  
 Дигидро-2'-амино-2,1'-диантрахинон-илиамин 1074  
 Дигидроантрафлазон 1272  
 Дигидроантрахинолазины 987, 1474  
 Дигидробензантрон 1100  
 Дигидробензантрон 1100  
 6,15-Дигидрогексацен 407  
 Дигидро-4,4'-добензантронил, дикалсвая соль 1102  
 Дигидроиндантрон 1068  
 4,8-Дигидроксиламино-антрауруфин 928  
 Дигидролапахол 918  
 2,3-Дигидропирран 241  
 Дигидропиримидантрон 1140  
 Дигидропиримидин, производные 922  
 Дигидрорезорцин 481  
 Дигидрофеназин 871  
 Дигидрофеназин-α-карбоновая кислота, амид 892  
 2,3-Дигидрофлазон, производное 849  
 Дигидрофталазин 269  
 Дигидрохинизарининтон 944  
 1-Дигуанидо-7-нафтол 280  
 1,5-Ди-*l*-диметиламинобензоиламиноантрахинон 1409  
 2,6-Диод-4-аминофенол 1379  
 8,8-Диод-1,1'-динафтил 1088

Диодоквин 210  
 Диодфлуоресцен 857  
 2,4-Диодхинолин, нодэтилат 1332  
 о,о'-Дикарбокси-дифенилдисульфид 1180  
 4,4'-Дикарбокси-дифениловый эфир 1017  
 Дикетен 244, 695, 747  
 16,17-Дикетодибензантрон 1112, 1114 и сл.  
 α-Дикетопиразолон 794  
 2,5-Дикетопиразол-(2,3)-пиримидин 1376  
 3,5-Дикетопиразолидины 1376  
 Дикетоянтарная кислота 690  
 Ди-*J*-кислота 231, 557, 558, 612, 613, 617, 647, 685, 1466  
 Диксантлен 1381  
 Диксантогенат 63  
 Димазон 536  
 Димедон 481  
 Димезитил 423  
 Диметиламин 895, 909  
*l*-Диметиламиноазобензол 1416, 1492  
 1,4-Ди-(метиламино)-антрахинон 926  
*l*-Диметиламинобензальдегид 163, 1340, 1373, 1380  
 Диметиламинобензгидрол 813 и сл.  
 5-*l*-Диметиламинобензилдиенероданин 1342  
*m*-Диметиламинобензилловый спирт 732  
*l*-Диметиламинобензофенон 812, 1399  
 4-Диметиламино-4'-оксидифениламин 1260  
 Диметиламиностильбен 395  
 4-(*l*-Диметиламиностирил)-7-оксифенилбензопиррилий хлористый 1340  
 4-Диметиламино-2-сульфобензальдегид 839  
 Диметиламинофенилпиридин 1368  
*m*-Диметиламинофенол 214, 852 и сл.  
 Диметиланилин 19, 33, 108, 119, 121—123, 514, 536, 586, 731, 813—815, 823, 825, 826, 839, 873, 907, 1197, 1201, 1215, 1367  
 окисление 822  
 определение 120  
 сульфирование 205  
 формилирование 163  
 Диметиланилин-сульфокислота 205, 1201  
 2,3-Диметилантрахинон 195  
 2,6- и 2,7-Диметилантрацен 48  
 3,4-Диметил-*ms*-бензодиазотрон и сл.  
 N'-3,4-Диметилбензоилсульфаниламид 484  
 2,3-Диметил-1,3-бутадиев 195, 1298

3-(β,β-Диметилвинил)-2-окси-1,4-нафтохинон 916  
 4,6-Диметилгидринден 46  
 3,3'-Диметил-4,4'-диаминодифениламин 577  
 2,2'-Диметил-1,1'-диантрахинонил 33, 1091  
 Диметилдигидрорезорцин 481, 734  
 3,4- и 4,4'-Диметилдифенил 48  
 Диметилдодециламин 87  
 1,2-Диметил-4-изопропилбензол 46  
 1,3-Диметилизохинолин 47  
 1,1'-Диметилизоцианинхлорид 1311  
 Диметилинден 46  
 7,7-Диметилиндиго 1158  
 1,2-Диметилиндол 835  
 2,3-Диметилиндол 1336  
 3,6-, 4,5- и 4,6-Диметилкумарон 46  
 N-Диметилметанлиловая кислота 205  
 Диметилнафталин(ы) 43, 47, 50, 56  
 2,6-Диметилнафтацен 48  
 3,3'-Диметилнафтидин 159  
 Диметиловый эфир 122  
 2,5-Диметоксанилин 671  
 Диметилломочевина 1389  
 Диметилпентадециламин 1297  
 Диметилпиридины 45  
 Диметилпирокатехин 47  
 2,4-Диметилпирролы 1371  
 Диметилсероксен 855  
 Диметилсероксенол 855  
 N-Диметилсульфаниловая кислота 205  
 Диметилсульфат 122, 242, 680, 1109—10, 1301—2, 1334  
 Диметилтерефталат 312  
 Диметилтиофен 45  
 Диметил-о-толуидин 122  
 Диметил-*m*-толуидин 823  
 2,7-Диметилфлуоран 855  
 Диметилформамид 266, 1205 и сл.  
 Диметилфталат 170  
 2,5-Диметилфуран 485  
 2,8- и 5,8-Диметилхинолин 47  
 5,5-Диметилциклогексан-1,3-дион 734  
 3,4- и 3,5-Диметилэтилбензол 46  
 2,5-Диметоксанилин 272, 466, 511, 618, 651, 739, 744  
 Диметоксидбензантрон 1112  
 1,5-Ди-*l*-метоксибензоиламиноантрахинон 1409  
 2,5-Диметоксид-1,4-бензохинон 184  
 2,6-Диметоксидбензохинон 914  
 Диметоксизооволантроны 1109—15  
 3,3'-Диметоксид-4,4'-диаминоазобензол 731  
 16,17-Диметоксидибензантрон 1109—10, 1405, 1473  
 лейкопроизводное 1472

16,17-Диметоксидибензантрон, стабильное лейкосоединение и его анализ 1206  
 6,15-Диметоксизооволантрон 1119  
 4,4'-Диметоксистильбен 1493  
 2',4'-Диметоксифенил-*J*-кислота 683  
 Диметоксифлавантрон 1130  
 Динатрилфталозианин 1286, 1289  
 1,1'-Динафтил 1088  
 2,2'-Динафтил 1089  
 1,2'-Динафтиламин 834  
 2,2'-Динафтиламин 112  
 1,1'-Динафтил-8,8'-дикарбоновая кислота 1096  
 2,2'-Динафтилсульфон 75  
 1,1'-Динафтил-5,8,5',8'-тетракарбоновая кислота 1098  
 1,5-Ди-*l*-нафтоиламиноантрахинон 1409  
 Динафтокарбазол 1263  
 Ди-*B*-нафтол 1088  
 1,5-Ди-никотиноиламиноантрахинон 1409  
 Динитрация 89, 90, 92, 94, 97, 98, 99  
 бензола 92  
 толуола 94  
 хлорбензола 95  
 4,6-Динитро-2-аминофенол 607, 612  
 4,6-Динитро-2-аминофенол-*m*-фенилендиамино-4-сульфокислота 612  
 2,4-Динитроанизол 1498  
 3,5-Динитроанизол 150  
 2,4-Динитроанилин 95, 131, 132, 251, 462, 470, 482, 726, 729, 733, 801 и сл.  
 3,5-Динитроанилин 731, 1513  
 2,4-Динитроанилин-6-сульфокислота 544  
 2,6-Динитроанилин-4-сульфокислота 726  
 4,8-Динитроантрауруфин 921, 924  
 1,5-Динитроантрахинон 98, 99, 947, 956, 960  
 1,6- и 1,7-Динитроантрахиноны 98  
 1,8-Динитроантрахинон 98, 947, 956  
 2,7-Динитроантрахинон 118  
 2,4-Динитроацетанилин 131, 132, 1223, 1225  
 2,4-Динитробензальдегид 163  
 Динитробензантрон 1106 и сл.  
 3,5-Динитробензойная кислота 168, 552, 1494  
 о-Динитробензол 92  
*m*-Динитробензол 71, 84, 92, 1223, 1498  
 восстановление 100, 109  
*l*-Динитробензол 92, 259  
 2,4-Динитробензол-азодиэтиланилин 731

- 2,4-Динитробензолазо- $\beta$ -нафтол 800  
 Динитродиаптрахинонлдикарбоновая кислота 1107  
 4,4'-Динитро-1,1'-диантримид 1026  
 3,12-Динитродибензантрон 1107  
 9,9'-Динитро-3,3'-дибензантронил 1107  
 4,4'-Динитродибензил-2,2'-дисульфокислота, 715—717, 720  
 1,5-Динитро-4,8-диоксиантрахинон 71  
 4,8-Динитро-1,5-диоксиантрахинон 935  
 4,8-Динитро-1,5-диоксиантрахинон-2,6-дисульфокислота 971  
 о,о'-Динитродифенил 66, 67, 1088  
 2,4-Динитродифенил 160  
 2,4-Динитродифениламин 95  
 4,4'-Динитродифениламин 1498  
 4,4'-Динитродифениламин-2-сульфокислота 158  
 2,4-Динитрозорезорцин 449  
 4,4'-Динитрозостильбен-2,2'-дисульфокислота 713, 714, 716 и сл.  
 3,5-Динитро-о-крезол 453, 1236  
 2,4-Динитро-N-метиламлин 132  
 1,3-Динитронафталин 132  
 1,4-Динитронафталин 259  
 1,5-Динитронафталин 97, 98, 113, 912—914, 1224, 1232  
 1,8-Динитронафталин 97, 98, 912, 1224, 1226, 1232  
 2,4-Динитро-1-нафтол 97, 145, 196, 216, 453  
 2,4-Динитро-1-нафтол-7-сульфокислота 145, 216  
 2,4-Динитро-1-нитроаминоантрахинон 118  
 2,4-Динитро-2-оксидифениламин 1229  
 2,4-Динитро-4-оксидифениламин 455, 1214, 1218, 1235  
 2,4-Динитрозорезорцин 1498  
 4,4'-Динитрозостильбен-2,2'-дисульфокислота 158, 715—721  
 6,6-Динитротиакарбоданин 1355  
 Динитротолуолы 93, 94, 109, 163, 1498  
 2,6-Динитротолуол-4-сульфокислота 208  
 2,4-Динитрофенилгидразин 95  
 4,4'-Динитрофенил-дисульфид 235  
 2,4-Динитрофенилпиридиний хлористый 1318  
 Динитрофенилроданаты 95 и сл.  
 1,3-Динитрофеноксанин 901  
 2,4-Динитрофенол 22, 144, 211, 1214, 1236, 1246, 1498  
   восстановление 1245  
   нитрование 145  
   осернение 1235  
   пропиловый эфир 150  
 1,3-Динитрофенотазин 901

- 3,5-Динитрофталевоый ангидрид 952  
 2,4-Динитрохлорбензол 454, 537, 796, 1109, 1213—14, 1236  
 2,4-Динитро-6-цианоанилин 738  
 Диоксан 245 и сл.  
 о,о'-Диоксиазобензол 628  
 4,4'-Диоксиазобензол 214  
 Диоксиантрон 1098  
 1,2-Диоксид-антрахинон 288, 936, 937; см. также Ализарин  
 1,3-Диоксиантрахинон 949  
 1,4-Диоксиантрахинон 33, 71, 192; см. также Хинизарин  
 1,4-Диоксиантрахинон-2-сульфокислота 71, 944  
 Диоксиантрахиноны 943, 957  
 1,2-Диоксид-9-антрол 1531  
 1,9-Диоксид-10-антрол 1193  
 2,6-Диоксиацетофенон 491  
 16,17-Диоксибензантрон 24, 1105, 1109, 1112 и сл.  
 3,3'-Диоксибензидин 156, 157, 616, 628, 684, 685, 703  
 2,4-Диоксибензойная кислота 859  
 4,4'-Диоксибензофенон 810, 841  
 2,5-Диоксибензохинон 914  
 Диоксибиновая кислота 690, 693  
 Диоксибиолоантроны 1109—15  
 7,15-Диоксигексацен-5,16,8,13-дихинон 1127  
 2,2'-Диоксидиантрин 949  
 3,3'-Диоксидиантрон 949  
 16,17-Диоксидибензантрон 1109—10, 1112—15, 1206  
 1,5-Диокси-4,8-дианизоламидоантрахинон 22  
 2,2'-Диокси-1,1'-динафтил 141  
 2,2'-Диокси-1,1'-динафтилметан 471  
 Диоксидифениламин 1262 и сл., 1237  
 о,о'-Диоксидифенилметан 847  
 2,4'- и 4,4'-Диоксидифенилсульфоны 238  
 $\beta,\beta'$ -Диоксидиэтиловый эфир 1113  
 4,4'-Диоксидинитрон 1076  
 Диокси-G-кислота 203, 233, 581, 595, 612  
 Диоксид-J-кислота 203  
 Диоксид-S-кислота 203, 549, 550, 562, 565, 592, 643, 687  
 1,7-Диоксидксантон 847  
 1,3- и 1,6-Диокси-2-метилантрахинон 951  
 4,6- и 4,7-Диокси-2-метилантрахинон 193  
 2,2'-Диоксиметилбензидин 1462  
 3,5-Диокси-2-метил-1,4-нафтохинон 917  
 5,4'-Диокси-7-метоксизофлавоин 849  
 1,7-Диокси-3-метоксиксантон 847

- 1,8-Диокси-3-метокси-6-оксиметилантрахинон 951  
 диоксинафталин  
 1,3- 202, 612, 617, 684  
 1,4- 202, 943  
 1,5- 202, 473, 595, 610, 619, 634, 896, 1127  
 1,6- 202, 474, 858  
 1,7- 102, 202  
 1,8- 203  
 2,3- 203, 280  
 2,6- 186, 202, 685, 1095  
 2,7- 202, 472, 685  
 1,5-Диоксинафталин-3,7-дисульфокислота 474  
 1,8-Диоксинафталин-3,6-дисульфокислота 199, 1458  
 2,8-Диоксинафталин-3-карбоновая кислота 181 и сл.  
 1,6-Диоксинафталин-3-сульфокислота 203  
 1,7-Диоксинафталин-3-сульфокислота 203, 233, 581, 595, 612  
 1,7-Диоксинафталин-4-сульфокислота 203  
 1,8-Диоксинафталин-4-сульфокислота 203, 549, 550, 562, 565, 592, 643, 687  
 2,3-Диоксинафталин-6-сульфокислота 203  
 2,5-Диоксинафталин-7-сульфокислота 231, 572  
 2,8-Диоксинафталин-6-сульфокислота 606  
 2,6-Диокси-3-нафтойная кислота 179  
 5,6- и 5,8-Диокси-1,4-нафтохинон 912—914  
 Диоксиндол 1154  
 1,8-Диокси-3-оксид-метилантрахинон, хроматографирование 1506  
 1,2-Диоксиперилен 1088  
 1,6- и 1,8-Диоксипириены 1086  
 2,5-Диокситерефталевоая кислота, диэтиловый эфир 1380 и сл.  
 3,7-Диокси-1,2,3,4-тетрагидро-(7',8')-бензоксигинолин 217  
 1,5-Диокситантрон 1267  
 2,3- и 3,4-Диокситолуол 46 и сл.  
 Диоксифеназин, бис-N-оксид 892  
 5,6-Диоксифлавоин 486  
 2,3-Диокси-7,8-фталоилхиноксалин 1071  
 2,4-Диоксигинолин 175, 176, 484, 543, 606, 610, 644, 728, 800  
 2,4-Диоксигинолинсульфокислота 738  
 1,4-Ди- $\beta$ -оксизетиламино-антрахинон 926  
 Ди- $\beta$ -оксизтил-м-толуидин 824
- N,N-Дюктадицелсульфаниловая кислота 1449  
 Дипиридиноантрон 1145  
 Дипольные моменты 390—392, 418, 419, 422, 423, 1472, 1500  
 Дипропионилетан 409  
 1,5-Дисбензоиламиноантрахинон 1013  
 2,4-Дис(бензолазо)-резорцин 465  
 4,6-Дисбензолазорезорцин-2-карбоновая кислота 492  
 Диспергирование и диспергаторы 920, 1295  
 Дисперсол А 605  
 Дисперсол АС 1004  
 Дисперсол VL 1007  
 Диссоциация красителей в водном растворе 1430 и сл.  
 3,5-Дисульфобензоилхлорид 792  
 Дисульфодинафтилметан 992  
 1-(5',7'-Дисульфо-2')-нафтил-3-метил-5-пиразолон 702  
 1-(2',5'-Дисульфо)-фенил-5-пиразолон-3-карбоновая кислота 693  
 1,4-Дис-(*l*-формилфенил)-пиперазин 1340  
*n*-(Дис-2-хлорэтил)-аминобензальдегид 1340  
 Дитиогликолевая кислота 1230  
 Дитио- $\beta$ -изондигго 1151  
 Дитиокарбаминавая кислота 1206  
 о-Дитолил 1465  
 Ди-*m*-толилзамин 102  
 Ди-*o*-толилгуанидин 503, 1297, 1382, 1486  
 Ди-*n*-толуидинантрахинон 958  
 1,4-Ди-*n*-толуидин-5,6,7,8-тетрагидроантрахинон 985  
 Дифенацилы 1195  
 Дифения 43, 47, 57, 67, 160, 161, 1465  
 Дифениламин 126, 505, 514, 524, 536, 537, 729, 864, 906, 1025, 1215, 1253, 1498  
   производные 905, 1213—15, 1243 и сл., 1251, 1254  
   сульфокислоты 126, 827, 1215, 1232  
 Дифениламин-2-карбоновая кислота 127, 1232  
 Дифениламинодисульфид 1251  
 1,3-Дифенил-2-аминопропан 958  
 Дифениламиноформамидин 1172  
 9,10-Дифенил-антрацен 424  
 9,10-Дифенилантрацен-1,5-дикарбоновая кислота 1126  
 Дифенилацетилен 1465  
 о-Дифенилбензол 1463  
 Дифенил-4,4'-бисдиазоний, борофторид 267  
 Дифенилбутаны 1195

Дифенилвиолуровая кислота 376  
 Дифенилгуанидин 503  
 Дифенил-*п,п'*-дикарбоновая кислота 1017  
 Дифенилдисульфиддикарбоновая кислота 1017  
 Дифенил-4,4'-дисульфохлорид 1249  
*N,N*-Дифенил-*N'*-(2,5-диэтоксн-4-амино)-фенилмочевина 799  
 Дифенилдодексагексаен 411  
*о*-Дифенилендисульфид 1270  
 Дифениленоксид 43, 44, 48  
 Дифениленоксид-дикарбоновые кислоты 1019  
 Дифениленсульфид 48, 1043  
 Дифениленсульфон 1043  
 Дифенил-4-карбоновая кислота 169, 1012  
 Дифенилметан 807, 1282  
 производные 676, 851  
 Дифенилметандикарбоновая кислота 1017  
 Дифенилметановые основания 808  
 Дифенилмочевины, 4,4'-диамино-3,3'-дисульфокислота 677  
 Дифениловый эфир 407  
*п*-Дифенилксибензол 407  
 Дифенилоктатетраен 411  
 2,4-Дифенилпиррол 1371  
 2,4-Дифенилпирролсульфокислота 1372  
 Дифенилполиены 401, 420  
*N,N*-Дифенилтиоацетамид 1324  
 Дифенилтиомочевина 1171  
 Дифенилформамидин 1323—25, 1334—35, 1351  
*N,N'*-Дифенилцианоформамидин 1171  
 $\alpha,\beta$ -Дифенилэтиламин 985  
 1,2-Дифенилэтиламмонооксисульфонат натрия 958  
*N,N'*-Дифенилэтилендиамин 935  
 Дифеновая кислота 195, 259  
 1,5-Дифеноксидантрахинон 151, 920  
 4,4'-Дифеноксидифениловый эфир 407  
 Диформил-*м*-фенилендиамин 132  
 1,2,5,6-Дифталоилантрахинон 1117  
 Дифталоилдиакридонил 1064  
 Дифталоилтиоксантен 1270  
 Дифталоил-*п*-фенилендиамин 1224  
 5,5'- и 7,7'-Дифториндиго 1165  
 3,4'-Дихинолин 1310  
 1,3-Дихлор-2-аминоантрахинон 1078  
 2,4-Дихлор-1-аминоантрахинон 1061  
 3,6- и 3,7-Дихлор-3-аминоантрахинон 193  
 4,4'-Дихлор-2-аминодифениловый эфир 150  
 2,4- и 4,4'-Дихлор-2-аминодифенил-оксид 753 и сл.

4,4'-Дихлор-2-амино-5-метилдифениловый эфир 801  
 2,6-Дихлор-4-аминофенол 1224, 1227  
 3,6-Дихлор-2-аминофенол-4-сульфокислота 701  
 2,4-Дихлоранилин 105, 801  
 2,5-Дихлоранилин 33, 105, 263, 556, 642, 704, 754, 802, 1056, 1066  
 2,5-Дихлоранилин-4-сульфокислота 207, 589  
 3,4-Дихлоранилин-6-сульфокислота 207, 543  
 Дихлорантрон 1409  
 3,5-Дихлорантраниловая кислота 966, 1061  
 1,2-Дихлорантрахинон 115, 117, 192, 1070  
 1,3-Дихлорантрахинон 193, 1042  
 1,4-Дихлорантрахинон 70, 117, 959  
 1,5-Дихлорантрахинон 100, 117, 193, 960, 1039—40, 1057, 1067  
 1,6-Дихлорантрахинон 192, 1040  
 1,8-Дихлорантрахинон, нитрование 100, 1040  
 2,3-Дихлорантрахинон 192, 1078  
 аминирование 116  
 2,6 и 2,7-Дихлорантрахинон 1026 и сл.  
 1,4-Дихлорантрахинон-6-карбоновая кислота 1039  
 1,5-Дихлорантрахинон-4,8-дисульфокислоты 193  
 1,8- и 9,10-Дихлорантрацен 1268  
 2,5- и 2,6-Дихлорбензальдегид 162, 815, 837  
 2,6- и 2,8-Дихлорбензантроны 1100  
 $о$ -Дихлорбензидин 156, 511, 568, 569, 573, 801, 802, 1456  
 1,5-Ди- $о$ -хлорбензоиламиноантрахинон 1409  
 1,5-Ди-*п*-хлорбензоиламиноантрахинон 1409, 1017  
 3',4'-Дихлорбензоилбензойная кислота 192  
 2,4- и 2,5-Дихлорбензоил-*К*-кислота 546  
 2,5-Дихлорбензоилхлорид 168  
 Дихлорбензойная кислота 168, 867  
 аминирование 176  
 $о$ -Дихлорбензол 33, 84, 116, 192, 1045, 1055, 1091 и сл., 1291  
 омыление 139  
 сульфохлорид 84  
 хлорирование 85  
*м*-Дихлорбензол 84  
 нитрование 96  
*п*-Дихлорбензол 33, 84, 138  
 аминирование 109  
 нитрование 96

*п*-Дихлорбензол  
 хлорирование 85  
 фосгенирование 168  
 2,4-Дихлорбензосульфохлорид 240  
 4,4'-Дихлорбензофенон, дихлорид 834  
 и сл.  
 16,17-Дихлорвиолантрон 1105  
 $\alpha$ -Дихлоргидрин 680  
 1,5-Дихлор-2,6-диаминоантрахинон 1276  
 2,3-Дихлор-1,4-диаминоантрахинон 958, 974, 1076 и сл.  
 3,7- и 3,6-Дихлор-2,6- и 2,7-диаминоантрахинон 1275  
 3,7-Дихлор-2,6-диамино-1,5-димеркаптоантрахинон 1048  
 1,1'-Дихлор-2,2'-диантрахинонэтилен 1028  
 6,6'-Дихлордиантримид 1037  
 1,1-Дихлор-9,9'-диантрон 1127  
 9,9'-Дихлор-3,3'-добензантронилдисуленид 1119  
 4,4'-Дихлор-5,5'-диброминдиго 1166  
 Дихлордибромфенолсульфоталеин 843  
 5,7-Дихлор-4,6-диметилизатин 1192  
 1,1'-Дихлордиметилловый эфир 1302  
 5,5'-Дихлор-6,6'-диметилтиониндиго 1184  
 5,5'-Дихлор-7,7'-диметилтиониндиго 1409  
 6,6'-Дихлор-4,4'-диметилтиониндиго 1188, 1221, 1409  
 3,3'-Дихлор-5,5'-диметоксибензидин 801  
 5,5'-Дихлор-7,7'-диметокси-4,4'-диметилтиониндиго 1184  
 1,5-Дихлор-4,8-динитроантрахинон 100  
 1,8-Дихлор-4,5-динитроантрахинон 100  
 4,8-Дихлор-1,5-диоксиантрахинон 975  
 3,5-Дихлор-4,4'-диоксидифениламин 873  
 4,4'-Дихлордифенил 160  
 5,7-Дихлоризатин 1172, 1177  
 Дихлоридантроны 1077—80, 1199  
 Дихлориндиго 1166  
 Дихлор-*п*-ксилохинон 1264  
 $\beta$ -Дихлорметилантрахинон 1028  
 Дихлорметилловый эфир 1301  
 6,6'-Дихлор-4-метилтиониндиго 1184  
 5,7-Дихлор-4-метилтиониндоксила 1184  
 5,8-Дихлор-1-нафталин 610  
 2,6-Дихлорнафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая кислота 1365  
 5,8-Дихлор-1-нафталин 600  
 2,3-Дихлор-1,4-нафтохинон 185, 186, 1251, 1266, 1357  
 5,8-Дихлорнафттиониндоксид 1186  
 2,6-Дихлор-4-нитро-4'-амино-2',5'-диметоксиназобензол 755

3,4-Дихлор-5-нитро-2-аминофенол-6-сульфокислота 600  
 2,6-Дихлор-*п*-нитроанилин 130, 647, 729, 733  
 1,5- и 1,8-Дихлор-4-нитроантрахинон 100  
 1,4-Дихлор-2-нитробензол 33  
 2,4-Дихлорнитробензол 96  
 2,5-Дихлорнитробензол 96, 148, 150, 212  
 аминирование 130  
 3,4-Дихлорнитробензол 130  
 3,5-Дихлорнитробензол 1055  
 2,4-Дихлор-1-оксиантрахинон 975  
 Дихлорпирены 1086  
 Дихлорпиримидин 656  
 5,5'-Дихлор-4,7,4',7'-тетраметилтиониндиго 1409, 1507  
 6,6'-Дихлортиониндиго 1409  
 4,4'-Дихлортиониндиго-7,7'-дикарбоновая кислота 1187  
 5,7-Дихлортиониндоксил 1178  
 Дихлортиофенолы 1067  
 2,4- и 3,4-Дихлортолуол 86  
 2,6-Дихлортолуол 162  
 2,6-Дихлор-*п*-фенилэтиламин 755  
 1-(2',5'-Дихлор)-фенил-3-метил-5-пиразолон-4-сульфокислота 694—697  
 2,4-Дихлорфенилтиогликолевая кислота 240  
 3,5-Дихлор-1-фенилтриазин 656  
 2,4-Дихлор-феноксимукесная кислота 138  
 2,4-Дихлорфенол 138  
 Дихлорфенолсульфоталеин 843  
 Дихлорфлуоран 860, 862  
 Дихлорфлуоресценн 353  
 Дихлорфлуоресценн, три- и тетра-нодпроизводные 857  
 дибромирование 858  
 Дихлорфталеиновые кислоты 171, 1293  
 ангидриды 89, 171, 857, 858, 862  
 Дихлорхиназолон 656  
 6,7-Дихлорхилизарин 958  
 аминантрахиноновое производное 922  
 2,6-Дихлорхинон-4-хлормид 137  
 Дихлорэтилен 66, 97  
 Дихромиз волокла, окрашенного прямыми красителями, 1440, 1443  
 Дицирамидонил 1064  
 Дициандиамид 231, 1293, 1412  
 3,4-Дицианодинфенил 1291  
 1,2-, 1,8- и 2,3-Дицианоафталин 1284  
 2,3-Дицианохилизарин 944  
 Дициклогексилламин 1382  
 Дициклопентадиен 43  
 Диэтиламния 749, 963  
 Диэтиламин 241, 278



- 5-Диэтиламиноантралиновая кислота 279  
*n*-Диэтиламинобензальдегид 830, 831, 837  
 2-*n*-Диэтиламино бензильдентрионидоксил 1342  
 2-Диэтиламино-5-нитрозо-*n*-крезол, 89С  
*n*-Диэтиламино-*o*-оксibenzoилбензойная кислота 859—861  
*m*-Диэтиламинофенол 214, 854, 859, 860, 863, 864, 896  
 Диэтиламиноэтанол 789  
 Диэтиланилин, 33, 34, 119, 731, 817, 818, 825, 826, 829, 910  
   сульфирование 204  
 16,17-Диэтилдобензантрон 1106  
 Диэтиленгликолевый эфир 933  
 Диэтиленгликоль 993  
 N,N'-Диэтилиндиго 1158  
 Диэтилкарбонат 266, 822  
 Диэтилмалонат см. Малоновый эфир  
 N-Диэтилметаниловая кислота 205  
 Диэтил-*o*-нитробензоилмалонат 175  
 Диэтилоксалат 245  
 3,3'-Диэтилоксатиацианин иодистый 1321  
 3,3'-Диэтилоксатиодикарбоцианин 1319  
 N-Диэтилсульфаниловая кислота 205  
 3,3'-Диэтилтиадикарбоцианин 1330  
 3,3'-Диэтилтиацианин иодистый 1320  
 N,N'-Диэтил-*o*-толуидин 124  
 Диэтил-*m*-фенетидин 896  
 1,1'-Диэтил-2,2'-цианинхлорид 411  
 2,5-Диэтоксанилин 759  
 2,5-Диэтоксн-4-бензамидоанилин 513  
 2,5-Диэтокснабензанилид 759  
 Диэтоксидибензантрон 1109, 1115  
 6,6'-Диэтокситиониндиго 1409  
 2,5-Диэтоксн-4-этилмеркалтоанилин 279  
 Длина красильной ванны 323  
 Додециланилин 123, 125  
 Дрозерон 917  
 Дубильная кислота 1209, 1411, 1532  
 Дунион 918  
 Дурафуры 1366  
 Дуранол ингибитор GF 935  
 Дуренол 47  
 Дурогидрохинон 997  
 Дурол 46, 482  
 Дурохиннон 997  
 Естественные красящие вещества 1452  
 Загустители 338 и сл.  
 Закон аддитивного смешения цветов 366
- Закон аддитивного смешения цветов  
 Бера 381, 1533  
 Ламберта-Бера 361  
 Планка, 357  
 Стокса 1391  
 фотохимической эквивалентности 1387  
 Запекание 70, 205, 207, 1218  
 Защитные коллоиды 1196  
 Зеленеющий черный 891  
 Зрительный пурпур см. Родопсин
- Игепаен 246  
 Игепон А, Т 247, 1003  
 Идеально-черное тело Планка 357  
 Идентификация красителей 1210, 1485, 1515—22  
   кубовых 1210  
   микрористаллический способ 1523  
   схемы Грина и Клейтона 1515—29  
 Идентификация красителей на волокне 1524—29  
 Изатин 63, 65, 842, 1053, 1151, 1154, 1170—72, 1187, 1189—94, 1401  
   получение 1170—72  
   производные 1186  
 Изатин-*o*-анилид 22, 1170, 1177, 1179  
 Изатин- $\beta$ -имид 1171  
 Изатиновая кислота 1162, 1172  
 Изатинхлорид 1154—55, 1172, 1178, 1191—93  
 Изатогенат натрия 1156  
 Изацен 842  
 1-Изоамиламино-4-(*n*-*n*-бутил)-анилиноантрахинон 985  
 1-Изобутил-2-(*n*-хлор)-фенил-4,6-диметилдиол 834  
 Изолибензантрон 1104 и сл. см. также Изовиолантрон  
 Изовиолантрон 166, 1085, 1104, 1115, 1117 и сл.  
 Изогексиланол 1297  
 Изогексильный спирт 1286  
 Изогептиловый спирт 1286  
 Изогомокатехин 46  
 Изодибензантрон 22, 1002, 1098, 1115—19, 1122, 1472  
 Изодурол 46, 482  
 Изониндиго 1151, 1159  
 Изокумидин 108  
 Изолирующие группы 407—410  
 Изонитроацетанилид 1170 и сл.  
 Изопрен, бромгидрат 916  
 2-Изопропенамино-*n*-крезол 214  
 Изопропиловый спирт 61, 241

- N-Изопропил-*o*-толуидин 214  
 N-Изопропил-*o*-толуидин-4- и 5-сульфонокислоты 214  
 Изопсевдокуменол 46  
 Изоуидециламин 1298  
 Изофлавоны 847, 849  
 Изофорон 108  
 Изофталевая кислота 87, 172, 557, 1012, 1420 и сл.  
   хлорангидрид 182, 1014  
 Изохинолин 43, 47, 54, 1306, 1327  
 Изоцианиновая конденсация 1310—13  
 Изоцианины 1318  
 Изоэмодин 1506  
 1,2-Имидазол-антрахинон 976  
 Имидазолы, производные нафталинтетракарбонной кислоты 1422  
 3-Имино-6-метокситиондиоксил-2-карбонная кислота 1175 и сл.  
 Иминотиофалимидин 1380  
 Иминофалимид 1293, 1380  
 Иммедазоли 1242  
 Инвадин В 78  
 Индазоли 260  
 Индамины 110, 158, 376, 872—878, 908  
 Индантрон А, В, С, 1074  
 Индантрон 987, 998, 1001, 1068—77, 1079—81, 1130, 1199, 1221, 1474  
   дигидропроизводное 1071 и сл.  
   приготовление куба и крашение 1071 и сл.  
   производные 1076 и сл.  
   промышленные способы получения 1074 и сл.  
   тетрагидропроизводное 1072 и сл.  
 Индантроны галогенированные 1077—80  
 Инден 43, 45, 50, 52, 53, 67, 1090  
 Индигозольная соль NO, 1210  
 Индигозоли 25, 38, 308, 327, 329, 334, 335, 340, 342, 932, 1165, 1180, 1196, 1475, 1507  
   крашение и печатание 1208—11  
   окисление 1211  
   определение 1211  
   получение 1197—1208  
   размеры частиц 1442  
 Индикан 1148, 1153  
 «Индикан мочи» 1153  
 Индикаторы 352, 353, 405, 406, 836, 842 и сл.  
   окислительно-восстановительные 880, 908  
 Индоанилины 873, 874, 1232, 1375 и сл.  
 Индокарбоцианины 1334—36
- Индоксил 1148, 1151, 1153, 1154, 1156, 1160, 1162, 1164, 1170, 1172, 1189, 1191  
   глюкозид 1148  
 Индоксильная кислота 1181  
 Индоксильный плав 1164  
 Индоксилсульфат, калиевая соль 1153  
 Индол 43, 47, 56, 484, 834—836, 1150—54, 1308  
   2,2'-производные 289, 1150  
   2,3'-производные 289, 1150 и сл.  
   окисление 1153  
 2-Индол-2-(6'-амино)-тиоафтеннидигло, продукт бромирования 1178  
 3-Индол-2'-(6'-амино)-тиоафтеннидигло 1190  
 Индоленин 484, 1336  
 Индоленин- $\omega$ -альдегид 1341  
 2-Индолилукусная кислота 797  
 Индол-3-карбонная кислота 834 и сл.  
 Индоловое масло 56  
 2-Индол-2-тиоафтеннидигло 1150  
   производные 1177—80  
 3-Индол-2'-тиоафтеннидигло (и производные) 1189—91  
 Индофенол(ы) 873, 908  
   истинные 873  
 Индофеноловая проба 185  
 Индофенол-тиосульфокислота 1250  
 Индофенольная конденсация 1261  
 Индофенолы 23, 33, 137, 376, 873, 874, 1214—17, 1219, 1228 и сл., 1230—35, 1239, 1251, 1260—63, 1265, 1268  
   лейкосоединения 1215 и сл.  
   плавление 1217  
   осерненные 1260—68  
 Индуктивный эффект 388 и сл.  
 Индулиновый плав 886  
 Индулины см. указ. красителей  
 Интенсивность полос поглощения 444 и сл.  
 Интенсификатор Ципа 531  
 Интенсификация красителей на волокне 1524—29  
 Интрасольван HS 1286  
 Инулин 1491  
 3- и 4-Иодализарин 941  
*l*-Иоданилин 258  
 $\alpha$ -Иодантрахинон 1125  
 2-Иодбензтиазол, нодалкилат 1318  
 2-Иод-3-нитродифенил 1088  
 3-Иод- $\beta$ -оксиантрахинон 941  
 2-Иодхинолин, нодегилат 1310  
 Иприт 246  
 Иргафен 484  
 Искусственные волокна 298—302  
 Исландия 953



- Испытания и стандарты чистоты материалов, полученных из каменноугольного дегтя 63—65
- Испытания красителей на однородность 1486 и сл.
- пигментов 1537
- прочности и стандарты 346—349, 532, 1384—86
- эгализационной способности красителей 1535
- Кажущийся коэффициент диффузии 1445, 1456—58
- Казенин 1377
- диазотированный 27 и сл.
- Калле-кислота см. К-Кислота
- Кальсолоновое масло HS 768
- Камедь трагазол 1003, 1006
- Каменноугольная смола 18, 20, 41—60
- Кампешевый экстракт, 1525
- Камферол 1148
- Канцерогенные вещества 59, 60, 112, 118, 119, 483, 1474
- Карбазол 42—44, 48, 49, 57—59, 64—67, 181, 187, 531, 1215, 1259—61, 1265, 1392, 1497
- производные 905, 1193
- хроматографирование 1494
- Карбазол-2,7-дисульфокислота 160
- Карбазолиндофенол 23, 1221, 1237, 1259, 1261—62, 1265
- Карбазолтетрасульфокислоты 181
- Карбамилхлорид 1009
- 4-Карбоалдоксимино-2,5-диалкоксихлориды 277
- Карбовоск 1434
- o-Карбоксиантрахинонламинопирен 1057
- o-Карбокси-арилтиогликолевые кислоты, циклизация 1174
- хлорангидриды 1187
- 4-o-Карбоксибензоилсалициловая кислота 191
- 1-o-Карбокси-фенил-изохинолин 1146
- n-Карбоксифенил-γ-кислота 650
- N-3'-Карбоксифенил-J-кислота 615
- Карбоксифенил-1-нафтамина 1234
- o-Карбоксифенилселеногликолевая кислота 1174
- o-Карбоксифенилтиогликолевая кислота 1180
- Карболовое масло 51, 53 и сл.
- Карбонизация 166, 1115
- Карбонил-J-кислота 556, 557, 584, 613, 653, 1467
- удреидил 1466
- Карбоновые кислоты 166—183
- Карбоцианины 1314, 1342
- несимметричные 1323 и сл.
- симметричные 1328
- Карминовая кислота 953
- Картамин 1452, 1453
- Каротиноиды 420—423, 1488, 1492—93, 1496
- Касселла F-кислота 228 и сл.
- Катализатор Адамса 121
- Катализатор Гудри 61
- Каталитическое восстановление 69, 113
- Каталитическое гидрирование азометтинов 120
- Катанол 908
- Катанол ON 326
- Катанол WL 1341
- Каталохромия 479
- Катенарин 952
- Катехин 1389
- Катехин(ы) 850, 851, 1452, 1513
- Катеху 850
- Катеху-дубильная кислота 850
- Катионоактивные коллоидные электролиты 1449 и сл.
- Катионоактивные органические соединения 678
- Кашу 850, 851
- Квантово-механическая обработка 437—444
- Кватерфенил 1465
- Кверцетин (и производные) 848 и сл.
- Керамидины 1227
- Кератин 303, 304, 488, 1476
- α- и β-формы 1477
- Кермесовая кислота 953
- Кетен 243 и сл.
- Кетон Михлера 164, 165, 805, 806, 812, 814, 821, 823, 825, 832, 833, 834, 845, 870, 1399
- хлорид 808
- α-Кетопропионовый альдегид 480
- Кизельгур 1104
- γ-Кислота 32, 112, 218, 231—233, 475, 502, 505, 519, 520, 529, 531—533, 539, 547, 559, 562, 563, 565—567, 569, 572, 574, 577, 591, 641, 643, 644, 646, 649—651, 667, 668, 671, 673—675, 677, 686, 687, 711, 1396, 1470
- δ-Кислота 198, 203
- ε-Кислота 198, 223, 505, 606, 613, 616, 641, 711, 1504
- ζ-Кислота 208, 654
- CLT-Кислота см. C-кислота
- F-Кислота 200 и сл.
- G-Кислота 200, 201, 203, 229, 472, 505, 515, 539—540, 542, 558, 572,

- G-Кислота 580, 581, 604, 606, 667, 1482, 1504 и сл.
- H-Кислота 32, 77, 83, 182, 218, 226, 227, 232, 278, 279, 475, 503—505, 509, 513, 514, 519, 520, 524, 529—531, 539, 545, 553, 555—556, 561, 565, 567, 574—577, 597, 610, 641—644, 648, 650, 652, 660, 662, 667, 671, 674, 704, 1382, 1455, 1470, 1504, 1510
- J-Кислота 32, 112, 182, 230—232, 475, 478, 505, 520, 531, 532, 534, 551, 552, 557, 559, 562, 566, 567, 569, 572—575, 579, 596, 617, 618, 641—644, 647, 650, 651, 1396, 1448, 1456, 1466—67, 1470—71, 1503
- производные 230—232
- уреиды 1466 и сл.
- K-Кислота 227, 228, 237, 555, 576, 660
- производные 228
- M-Кислота 224, 475, 476, 565, 566, 675, 1503
- R-Кислота 200, 201, 229, 472, 505, 507, 511, 513, 515, 528, 529, 539—544, 550, 558, 564, 578, 592, 667
- 2R-Кислота 233, 563, 572, 643, 649—650, 655, 673
- S-Кислота 203, 224, 475, 531, 545, 554, 565, 574, 575, 599, 616, 641, 643, 649, 668, 669, 675, 685, 1503
- 2S-Кислота см. Чикаго-кислота
- Кислота
- Армстронга и Винне 196
- Бреннера 228, 229, 539, 557, 571, 573, 589, 714
- GR 198, 505, 540, 567, 572, 575, 580, 669, 1382
- Даля 198, 224, 542, 557
- Касселла F 228 и сл.
- Клеве см. Кислоты Клеве
- Коха 199, 203, 226 и сл.
- Лорана 102, 140, 217, 222, 224, 557, 564, 598, 610, 643, 686
- Невиль-Винтера 33, 134, 196, 197, 218, 279, 505, 523, 528, 531, 539, 540, 549, 558—560, 564, 567, 573—575, 578, 581, 591, 592, 595, 598, 643, 1464, 1502
- Тобиаса 32, 199, 228, 230, 543, 544, 695
- Шеффера 33, 199, 200, 201, 218, 451, 505, 540, 543, 544, 558—560, 595, 606, 649, 668 и сл.
- Шеффера-Баума 196 и сл.
- Фрейнда 223, 564
- Кислотное крашение см. Крашение
- Кислотные оксиделлюлозы 1436
- Кислоты Клеве 222, 223, 477, 520, 559, 561—563, 565, 591, 592, 643—647, 649, 651, 652, 663, 667—669, 671, 677, 682, 684, 686, 1232, 1448, 1504
- Китайская крапива
- дихроизм окрашенного волокна 1473
- крашение волокна прямыми красителями 1442
- строение волокна 1438 и сл.
- Классификация
- индигоидов и тиноиндигоидов
- Бона 1151
- красителей 283—291
- по красящим свойствам 315—322
- по отношению к окислению и восстановлению 1516
- Клеве-кислоты см. Кислоты Клеве
- Кобальтовые комплексы 608
- Кодаколор (фотопленка) 1374
- Кодахром (многослойный процесс цветной фотографии) 1374
- Количественное определение красителей 1530—37
- испытание пигментов 1537
- колориметрия 1532—34
- химический анализ 1530—32
- Коллидины 43, 50
- Коллорезин DK 338, 1006
- Коллорезин V 338
- Колонки Цветта 1496, 1504
- Колориметрия 1532—34
- Колориметр Лейтца 1533
- Комплексные соединения третичных аминов с SO<sub>2</sub> 1205
- Конго-рубиновое число 573
- Копланарность 424, 1462—63, 1465 и сл.
- Коричная кислота 281, 970, 1298 и сл.
- Коричный альдегид 1100
- семикарбазон 1393
- Коронен 1129, 1226
- Кошениль 353, 953
- Коэффициент выравнивания 1536
- Крапп 951
- Красная соль AL 1411
- Красный таннин 850
- Крахмал 1389, 1492
- Крашение 292—294
- азоидными красителями 325, 326, 329, 338, 762—768
- ализаринном 938
- вспомогательные вещества 344
- изучение механизма 1429 и сл.
- кислотное, механизм процесса 1481
- ледяное см. Ледяное крашение

- Крашение  
 найлона 336, 737, 739, 927, 1007  
 нетекстильных материалов антрахиноновыми кубовыми красителями 1007 и сл.  
 опытное 1534 и сл.  
 подготовка 322—324  
 скорость 1535  
 смешанных волокон 337 и сл.
- Крашение ацетицеллюлозы (ацетатного шелка) 25, 330, 724—739, 927, 1196, 1206  
 антрахиноновыми кубовыми красителями 1004 и сл.  
 дисперсными красителями 739  
 соляцетовыми красителями 736
- Крашение бумаги 1296
- Крашение вискозы 328 и сл.  
 в массе 1296  
 индигосолями 1206  
 кислотными красителями 329  
 кубовыми красителями 329, 1004  
 основными красителями 329  
 прямыми красителями 329  
 сернистыми красителями 329
- Крашение Гидроновым синим 1268
- Крашение джута 336 и сл.
- Крашение индигосолями 1208—11  
 вискозного шелка 1206  
 хлопка 1206, 1208—9  
 шерсти и шелка 1208 и сл.
- Крашение индигоидными красителями 1195 и сл.
- Крашение хлопка 324—328  
 азонидными красителями 325, 326, 762—767  
 антрахиноновыми кубовыми красителями 999—1004  
 индигосолями 1206, 1208 и сл.  
 кубовыми красителями 327  
 основными красителями 326  
 протравными красителями 326  
 прямыми красителями 324 и сл.  
 растворимыми кубовыми красителями 327  
 сернистыми красителями 328
- Крашение целлюлозы 1440—44, 1450  
 влияние соли 1444 и сл.  
 диффузия красителей 1443 и сл.  
 изменение энергии 1446  
 количественная трактовка 1443  
 общий механизм 1450  
 равновесие и кинетика 1440  
 смесь прямых красителей 1443  
 средние теплоты и изменения энтропии 1447  
 участие водородных связей 1448  
 электростатический эффект зета-потенциала 1444
- Крашение целлюлозы  
 эффективный объем целлюлозной фазы 1446 и сл.
- Крашение шелка 334—336  
 азонидными красителями 768  
 кислотными красителями 335  
 кубовыми красителями 335, 1007  
 основными красителями 335  
 протравными красителями 335  
 прямыми красителями 334  
 растворимыми кубовыми красителями 335—336, 1208 и сл.
- Крашение шерсти 330—334  
 азонидными красителями 768  
 кислотно-протравными красителями 332  
 кислотными красителями 331  
 кубовыми красителями 333—334, 1007  
 основными красителями 333  
 по методу Лоджа-Эванса 1242  
 растворимыми кубовыми красителями 334, 1208 и сл.  
 хромировочными красителями 332
- Крезидин 149, 511, 523, 541, 561, 562, 646, 650, 651, 655, 662, 669, 684, 718—720, 731
- о-Крезол 42, 44, 46, 49, 55, 61, 65, 137, 505, 537, 563, 581, 606, 729, 842
- м-Крезол 33, 42—44, 46, 49, 55, 56, 61, 65, 102, 106, 133, 136—138, 581, 952
- п-Крезол 33, 42—44, 46, 49, 55, 56, 61, 65, 133, 136—138, 505, 581, 594, 597, 606, 729, 734, 836, 855
- Крезоловая кислота 33
- п-Крезолсульфокислота 55
- о- и м-Крезолсульфокислоты 843
- о-Крезотиновая кислота 570, 571, 615, 837—839, 1017
- м-Крезотиновая кислота 839
- п-Крезотиновая кислота 1017
- Крекинг-процесс 61
- Креозотовое масло 51
- Кривые цветного и сумеречного зрения 365
- Криптоксантин 1495
- Криптоцианин 1313
- Кротоновый альдегид 1368, 1370
- Кротоновый ангидрид 1321
- Кроцеиновая кислота 199, 542, 558, 559, 567, 573, 575  
 щелочное плавление 202
- Ксантен 847, 1392
- Ксантон 847, 1381
- Ксантопурпурин-2-карбоновая кислота 951
- о-3-Ксиленол 46
- о-4-Ксиленол 46, 55

- м-2-Ксиленол 46
- м-4-Ксиленол 46, 55, 597
- м-5-Ксиленол 46, 55, 56, 739
- п-2-Ксиленол 46, 55
- п-Ксиленолсульфокислоты 843
- Ксиленолы 43, 50, 56
- м-Ксилянрид 800
- Ксилидин (неоцид.) 890
- м-4-Ксилидин-5-сульфокислота 206, 547, 561, 693
- о-Ксилидины 46, 107, 108, 258
- м-Ксилидины 46, 107, 108, 120, 206, 258, 505, 511, 529, 541, 554, 802, 828, 862
- п-Ксилидины 46, 107, 108, 258, 560, 561, 667, 718, 1225
- о-Ксилол- $\omega, \omega$ -дисульфокислота 832
- м-Ксилол-4-сульфокислота 818
- о-Ксилол 44, 45, 52, 66, 88, 94
- м-Ксилол 44, 45, 52, 63, 66, 87, 94
- п-Ксилол 44, 45, 52, 53, 87, 94
- «Ксилонильный мускус» 94
- Ксилолы 42, 43, 52, 66, 83, 107, 174
- Кубово-печатная паста 1210
- Кумарин 163, 164, 1392
- Кумарон 43, 45, 53
- Кумароновая смола 49
- ф-Кумидин 511, 541
- Кумол 45
- Куркума 353
- Куркумин 1452, 1453
- Лавзон 916
- Лак-дай 953
- Лактоновая кислота 953 и сл.
- Лаковые смолы 55
- Лактофлавин 107
- Лактофил 309
- Ланитал 309
- Ланок CN 846
- Ланолин 302
- Лалахол 916, 917
- Лаливон 917 и сл.
- Лацизана 308
- Левазоль P 1304
- Легкое масло 49—51, 53
- Ледяное крашение 26, 130; см. также Крашение азонидными красителями
- Лейко-1-амино-4-ацетиламиноантрахиноны 1011
- Лейко-1-амино-4-оксиантрахинон 927
- Лейкоантрахинон 128
- Лейко-1,4-диаминоантрахинон 927, 957, 958, 1011
- Лейкодиметоксидибензантрон, бис-карбэтоксипроизводное 1114
- Лейкоиндаминны 872 и сл.
- Лейкоиндантрон 1071—75
- Лейкоиндофенолы 1214, 1231—33, 1260
- Лейкопарарозанилин 810
- Лейкопирантрон 1092
- Лейкорозанилин 808
- Лейкосоединения кубовых красителей 1198, 1207, 1483  
 металлческие комплексы пиринидиновых солей 1199  
 размеры частиц и число агрегаций 1442  
 соли сульфозэфиров 1198  
 субстантивность к хлопку 1452 и сл.
- Лейко-1,4,5,8-тетраоксиантрахинон 925, 973
- Лейко-1,4,5-триоксиантрахинон 923
- Лейкотроп W 1006, 1165
- Лейкохинизарин 925—927, 933, 944, 957—959, 972, 985
- Лейкоцианиды 1400
- Лейкоэмеральдин 891
- Лен 297 и сл.
- Леонил S 279
- Леонил SB 1171
- Лепидин 19, 1312, 1318  
 изоамилат иодистый 1306  
 иодалкилат 1311, 1313  
 иодэтиллат 1315—16, 1318
- Лецитин 1515
- Лигнин 297 и сл.
- Лизин 303, 1476—77, 1479—80
- Лизол 56
- Ликолин 423, 1495
- Лимоннокислый магний 1492
- Лиохромы 893
- Лиссоламин А 345
- Лиссоламин V 345, 1007
- Ломатиол 916, 917
- Лоренц-Лоренцевские силы 446
- Лувиан IG 57
- 2,4- и 2,6-Лутидин 43, 45
- Луцидин 951
- Люминесценция 1381, 1390
- Люминол 1381
- Магний-подметил 1157
- Магнитная анизотропия 417, 1282
- Макдурип 848
- Маленная кислота,  $\beta$ -хлорэтиловый эфир 933
- Маленновый ангидрид 57, 64, 120, 170, 194, 242, 731, 917, 943, 1089
- Малоновая кислота 490, 1331  
 нитрил 1361, 1380  
 хлорангидрид 177, 1086
- Малоновый эфир 481, 978, 1320, 1345, 1376
- Марена 309
- Медноаммиачное волокно (Волокно Бемберга) 298, 1147, 1524

Мезаконовая кислота 260  
 Мезитилен 43, 45, 53, 66, 397, 482  
 Мезитол 46  
 Мезоантрадиантрон 1146  
 Мезодибромантрон 187  
 Мезонафтодиантрон 1423  
 Меламин 659, 935, 1412  
 Меламин-формальдегидные смолы 935, 1243  
 Мембранное равновесие Доннана 1481  
 Менадион 185  
 Ментол 137  
 Мепакрин 867  
 Мербромин 857  
 3-Меркапто-*n*-анизидин 1247  
 3-Меркаптоантрахион 1045  
 Меркаптоантрахионы 982  
*o*-Меркаптобензойная кислота 1180  
 Меркаптобензтиазол 1176—77, 1206, 1321  
 2-Меркаптодифениламин 1324  
 2-Меркаптометилантрахион 1271  
*m*-Меркапто-*n*-толуидин 706, 707, 709, 1228  
 2-Меркапто-6-этокси-бензтиазол 1176  
 Мероцианины 430, 433, 1342—53  
 Мерсеризация 296, 297, 1439  
 Метабол WS 1006  
 «Металлическая» модель спектров сопряжения Бейлиса 443  
 Металлофталоцианины 1282  
 Метаниловая кислота 33, 204, 205, 213, 505, 516, 535, 537, 562, 606, 612, 643, 651, 671  
 Метанол 121, 242, 243, 823  
 Метакромовый процесс 700  
 9-Метилакридин 485  
 Метиламин 128, 129, 215, 247, 248, 923, 927, 1205  
 1-Метиламино-4-*n*-амино-анилино-антрахион 921  
 1-Метиламиноантрахион 128, 921, 960, 1499  
 4-Метил-3-аминобензоил-*m*-ксиллид 802  
*n*-Метиламинобензонитрил 962  
 2-Метиламино-*n*-крезол 853  
 2-Метиламинонафталин-7-сульфокислота 577  
 2-Метиламино-5-сульфобензойная кислота 271  
 2-Метил-5-аминофенил-3-сульфофенилсульфон 563  
 4-Метил-2-аминофенол-6-сульфокислота 699  
*N*-Метиланилин 655  
*N*-Метиланилин- $\omega$ -сульфокислота 655, 725  
*N*-Метилантрахионовая кислота 176

3-Метилантрапиридон 1144  
 1-Метилантрахион 193  
 2-Метилантрахион 23, 99, 190, 193, 1027—28, 1091, 1119, 1130, 1269, 1276, 1422  
 серусодержащие производные 1272  
 2-Метилантрахион- $\omega$ -сульфокислота, производные 982  
 3-Метилантрахион-2-сульфокислота 191  
 2-Метилантрацен 48, 1272  
 $\alpha$ -Метил- $\beta$ -арилакриловые кислоты 260  
 3-Метилацетилацетон 490  
*n*-Метилацетофенон 172  
 1- и 3-Метилбензантрон 1100  
 4-Метилбензантрон 23, 1119, 1273 и сл.  
 2-Метилбензимидазолы 1226  
 2-Метилбензоксазол, иодэтилат 1321, 1333  
 1-Метил-1-бензоиламиноантрахион 1499  
*m*-Метилбензоилбензойная кислота 964  
 2-Метилбензселеназол 1334 и сл.  
 2-Метилбензтиазол 1318, 1350, 1371  
 иодметилат 1376  
 иодэтилат 1320 и сл., 1331, 1341, 1347  
 этил-*n*-толуолсульфонат 1332  
 $\alpha$ -Метилвалериановая кислота 993  
 Метилвинилкетон 824, 1100  
 Метилвиниловый эфир 243  
 4-Метилгидринден 46  
 Метилглюкамин 966, 1287  
 1-[2'-Метил-3', 5'-дисульфо]фенил-5-пиразолон-3-карбоновая кислота 692  
 3- и 4-Метилдифенил 47  
*N*-Метилдифениламин 126, 833  
 1- и 2-Метилдифениленоксид 48  
*N*-Метилдифенилформамидин 1352  
*N*-1-Метиленаллиланилин 732  
 Метиленианилин 120  
 Метиленантрон 1101 и сл., 1117, 1126  
 Метилен-бис-тиобарбитуровая кислота 1376  
 Метиленбисфлороглюцин 490  
 Метилен хлористый 346  
*n*-Метилизопропилбензол 45  
 Метилизопропилкетон  
 динитрофенилгидразон 1514  
 фенилгидразон 1336  
 8-Метил-2-изопропилфенантрон 49  
 Метилизохинолины 47  
 Метилизоцианат 658  
 4-Метилинден 43, 46  
 2-Метил-индол 43, 44, 47, 50, 56, 484, 579, 668, 834, 1341

3-Метилиндол 47, 56  
 4-, 5- и 7-Метилиндол 47  
 2-Метилиндоласульфокислота 655  
 $\gamma$ -Метилкапроновая кислота натриевая соль 993  
 2- и 3-Метилкарбазол 48  
 Метил-карбанилат 1223  
 Метилкумароны 46  
*n*-Метил-малахитовый зеленый 414  
*N*-Метил-*o*-4-ксиллидин 108  
 2-( $\beta$ -Метилмеркапто)винилбензтиазол, иодэтилат 1332  
 Метилмеркаптометилфталоцианин 1301  
 $\omega$ -Метилмеркаптохинальдин, иодэтилат 1332  
 1-Метилнафталин 43, 47, 50, 56  
 2-Метилнафталины 43, 47, 49, 50, 56, 185  
 2-Метил- $\alpha$ -нафтиламин 159  
*N*-Метил- $\beta$ -нафтиламин 102, 128, 541  
 2-Метилнафтоксазол, этилсульфат 1333  
 1-Метил-2-нафтол 473, 492  
 2-Метил-1,4-нафтохион 185  
 4-Метил-3-Нитроазобензол 1501  
 Метил-*m*-нитробензоат 168  
*N*-Метилоксиндол 1373  
 Метил-*n*-пропилкетон, динитрофенилгидразон 1514  
*N*-Метил-*N*- $\beta$ -оксизтил-*m*-толуидин 738  
 Метилолеат 768  
 5-Метилсалициловая кислота 491  
 Метилсерная кислота 1166  
 Метилсульфид натрия 1301  
*N*-Метилтаурин 247, 271, 789, 982  
 6-Метилтиониндоксил 1174  
 Метилтионафтен 46  
 2- и 3-Метилтиофен 45  
*n*-Метилтолилкетон 46  
 Метил-*m*-толиловый эфир 146  
 Метил-*o*-толуидин 910  
 Метил-*n*-толуолсульфонат 120, 866, 1112, 1302, 1350  
 1-, 3- и 9-Метилфенантрен 48  
 $\alpha$ -Метил- $\alpha$ -фенилгидразин 122  
*N*-Метилфенилгидразин-*n*-сульфокислота 494  
 Метилфенилиндолы 834, 835, 1342  
 1-Метил-2-фенилиндол-3-альдегид 1342  
 2- и 3-Метилфлуорен 48  
 9-Метилфлуорен 1497  
*N*-Метилформанилд 163, 1322, 1341  
 Метилформиат 243  
 6-Метилхинальдин 1368, 1370  
 1-Метил-2-хинолин 1311  
 2-Метилхинолин 1313, 1320, 1368, см. также Хинальдин

4-Метилхинолин 1313, 1320  
 Метилхинолины 47  
*N*-Метил-2-хинолон 1369 и сл.  
 Метилхолантрен 483  
 Метил-целлозоль-ацетат 1510  
 Метилцеллюлоза 1434, 1459  
 Метилэтиланилин 910  
 Метилэтикетон, динитрофенилгидразон 1514  
 2-Метил-6-этилпиридин 45  
 3-Метил-5-этилфенол 46  
*N*-Метил-4-этоксидифениламин 1342  
*N*-Метил-4-этоксидифениламин-4'-альдегид 1342  
 2-Метилглюкоин 916  
 Метионин 1476  
 Метод  
 Бадера-Сандера 1199  
 валентных связей или атомных орбит 384, 438  
 Гаммета 529  
 Герца 1257, 1264  
 Гехста 1171  
 Гофманна 1176  
 Зандмейера 805, 806, 1171 и сл.  
 Кнехта 504  
 Кьельдаля 751  
 молекулярных диаграмм 440  
 — орбит 384, 438  
 Моргана и Уоллса 67  
 Рашига 55  
 Ругглю 1429 и сл.  
 Стрейна 1504  
 Уайлера (Уилера) 1289, 1292  
 Фишера 1336  
 Цвета 1512  
 Методы DH и ICI (получение растворимых кубовых красителей) 1199  
 крашения кубовыми антрахиновыми красителями 999—1008  
 разделения иминов 119 и сл.  
 Методы упрочнения окрасок прямыми красителями на волокне 665 и сл.  
 обработка двуххромовокислыми солями 685—687  
 — синтетическими смолами 665  
 — солями меди 681—685  
 — формальдегидом 675—678  
*n*-Метоксиназобензол 1492  
 2-Метоксинацетанилд 599  
 2-Метоксиназбензантрон 1110 и сл.  
 3-Метоксиназбензантрон 921, 922, 1122  
*m*-Метоксиназбензойная кислота, хлорангидрид 1014  
 3-Метоксидибензофуран 750  
 3-Метоксидибензофуран-2-карбоновая кислота 750

3-Метоксидифениламин 758  
*п*-Метокси-малахитовый зеленый 414  
 2-Метокси-3-метилгидрохинон 917  
 6-Метокси-2,1-нафтизатин 1179  
 2-Метокси-3-нафтольная кислота 479  
 4-Метокси-1-нафтол 202, 1152, 1193  
 6-Метокситионидоксид 1175—76, 1182, 1184  
 5-Метокси-*о*-толуидин 744  
 ω-Метоксифлорацетофенон 848  
 Метол 215  
 Минеральные красящие вещества 322  
 Мирбановое масло 91  
 Многофазные эмульсии пигментов 39  
 Молеядовитые вещества 659, 846  
 Молочная кислота 1302  
 Моноалкиланилины 120  
 Моноалкилнафталаты 993  
 Моноамиоакридинны 867  
 Моноамино-пирантрон 1109  
 Моноацетил-*п*-фенилендиамин 905  
 Моноацилдиаминоакридинны 866  
 Монобензил нафталаты 993  
 Монобензилсульфокислоты 993  
 Монобензоилдиаминоантрахиноны 1020  
 Монобензоилиндирубин 1169  
 Монобромвиолантрон 1105  
 Моноброминдиго 1202  
 Моногалогдотионидоксид 1186  
 Моноодфлуоресценн 857  
 Монометиланилин 119, 122, 123, 720, 732, 834, 835, 1162, 1318  
 Монометил-*о*-толуидин 806, 815, 878  
 Моно-*п*-нитробензоил-*п*-фенилендиамин 110 и сл.  
 Монопак 1374  
 Монопольное яркое масло 1181  
 Моноформил-*м*-толуилендиамин 1222  
*N*-Моноформил-*м*-фенилендиамин 558, 673  
 Монохлор-1,1'-диантримид-2,2'-карбазол 1032  
 Монохлор-*п*-ксилол 1184  
 Монохлортриброминдиго 1167  
 Монохлоруксусная кислота 1160, 1175 и сл.; см. также Хлоруксусная кислота  
 4-Монохлорфталонанин меди 1288  
 Моноцианамил-*п*-фенилендиамин 970, 1468  
 Моноэтанолламин 749, 925, 927, 929  
 6-Моноэтиламино-*м*-толуидин 279  
 Моноэтиланилин 119, 122, 279  
*N*-Моноэтил-*о*-толуидин 279, 818, 909  
*N*-Моноэтил-*м*-толуидин 124  
*N*-Моноэтил-*п*-толуидин 123  
 Морин 848

Мориндон, глюкозид 951  
 Морфоллин 529, 796  
 Мочевина 159, 251, 521, 531, 680, 978, 1201, 1206, 1289—90, 1293, 1296, 1298, 1300, 1465, 1467  
 Мунижистин 951  
 Муравьиная кислота 685, 864, 1222, 1242, 1371  
 этиловый эфир 1371  
 Мускаруфин 915  
 Мыловка 766 и сл.  
 Мэахион 915  
 Найлон 18, 136, 309—311, 336, 608, 1385, 1386, 1405, 1512  
 абсорбция одноосновных кислотных красителей 1480  
 крашение 336, 737, 739, 927, 1007  
 Натрийалкилсульфаты 860  
 Натрийамидный процесс (синтез индиго) 1161  
 Натрий-индоксил 1162 и сл.  
 Нафталевая кислота 177, 195, 196, 481  
 нмд 177, 1359 и сл.  
 Нафталевый ангидрид 177  
 Нафталимид 177, 1359 и сл.  
 Нафталин 22, 41—46, 49, 53, 54, 57, 60, 62, 64—66, 68, 73—78, 90, 97, 165, 166, 226, 374, 508, 1027, 1086, 1088—90, 1094, 1160, 1465, 1471 и сл.  
 бромирование 88  
 нитрование 97  
 окисление 24, 1149, 1160 и сл.  
 сульфирование 73—78  
 хроматографирование 1494  
 Нафталин-1,8-дикарбокси-4-моно- и 4,5-дикарбоксиалкиланилиды 1364  
 Нафталин-1,4-дикарбоновая кислота 1045, 1098  
 Нафталин-1,8-дикарбоновая кислота 177, 1089  
 Нафталин-2,6- и 2,7-дикарбоновые кислоты 1017  
 Нафталиндисульфокислоты  
 1,2- 75  
 1,3- 75  
 1,4- 75  
 1,5- 74, 75—78, 197, 202, 223, 229, 268, 755  
 1,6- 74, 75—78, 223, 229  
 1,7- 74—77  
 1,8- 75  
 2,4- 71  
 2,6- 74, 75—78, 223  
 2,7- 74, 75—78, 200, 223, 818 и сл.  
 1,5-Нафталиндисульфохлорид 76  
 2-Нафталин-2'-индол-индиго 1195

Нафталиновое масло 51  
 Нафталин-пери-ди- и тетракарбоновые кислоты 1360  
 Нафталинсульфокислоты 73—75, 77, 83, 223, 267  
 Нафталин-1, 4, 5, 8-тетракарбоновая кислота 25, 177, 1360—63  
 Нафталин-1, 3, 5, 7-тетрасульфокислота 74, 77  
 Нафталинтрисульфокислоты 74, 77, 198, 227, 278, 281  
 Нафталоцианины 1284, 1288  
 Нафт-2',3'-, 1,2-антрацен 49  
 Нафтацен 48, 1493, 1496 и сл.  
 Нафтенат кобальта 167  
 2,1-Нафтизатин 1169  
 α-Нафтиламин 48, 111, 112, 127, 134, 186, 218, 258, 470, 517, 519, 520, 524, 527, 544, 546, 550, 554, 556, 559, 561—565, 585, 592, 626, 543—646, 649, 667, 668, 675, 678, 682, 686, 714, 717, 720, 726, 731, 740, 744, 755, 802, 875, 876, 879, 895, 1057, 1233, 1397, 1498, 1504  
 нитрование 132  
 производные 1503  
 солянокислый 882  
 β-Нафтиламин 48, 101, 102, 112, 113, 128, 141, 218—220, 229, 230, 258, 278, 471, 505, 514, 517, 524, 584, 597, 606, 714, 726, 744, 754, 977, 1169  
 нитрование 132  
 производные 1503  
 α-Нафталиндисульфокислоты  
 1,6- и 1,7- 223  
 2,4- 100  
 2,6-, 2,7- и 3,7- 223  
 3,8- 221, 223  
 4,6- 224  
 4,7- 224, 562  
 4,8- 224, 226, 1233  
 5,7- 224  
 6,8- 564  
 β-Нафталиндисульфокислоты  
 1,5-, 1,6-, 1,7- 229  
 3,6- 229, 720  
 3,7- 219, 229  
 4,8- 199, 219, 224, 229, 561, 562, 644—646, 649, 653 и сл.  
 5,7- 76, 201, 232, 573  
 5,8- 606  
 6,8- 75, 229, 653  
 α-Нафтиламин-моноссульфокислоты 217—223  
 β-Нафтиламин-моноссульфокислоты 219, 220, 228  
 Нафталин-моноссульфокислоты, анилиды 234

α-Нафтиламинокамфара 1394  
 1-Нафтиламин-6-окси-3,8-дисульфокислота 227  
 1-Нафтиламин-6-, 7- и 8-сульфамиды 1234  
 1-Нафтиламин-2-сульфокислота 221, 517, 561, 1221  
 1-Нафтиламин-3-сульфокислота 196, 221, 235  
 1-Нафтиламин-5-сульфокислота 140, 217, 541, 1504  
 1-Нафтиламин-6-сульфокислота 618  
 1-Нафтиламино-7-сульфокислота 217, 226, 521  
 1-Нафтиламин-8-сульфокислота (пери-кислота) 198, 222  
 2-Нафталяния-1-сульфокислота 228, 542, 696  
 2-Нафтиламин-5-сульфокислота 230, 606  
 2-Нафтиламин-6-сульфокислота 505, 573, 637, 722  
 2-Нафтиламин-7-сульфокислота 230, 573  
 2-Нафтиламин-8-сульфокислота 471, 473, 544, 562  
 Нафталинсульфокислоты 83, 218—235, 1223  
 характеристика 233 и сл.  
 1-Нафталинтрисульфокислота  
 -2,4,7- 226, 834  
 -2,4,8- 226  
 -2,5,7- 224  
 -3,6,8- 203, 226  
 -4,6,8- 227, 234, 1233  
 2-Нафталинтрисульфокислота  
 1,5,7- 230  
 3,6,8- 233  
 Нафталинтрисульфокислоты 219 и сл.  
 Нафталины 1223  
 2-Нафтилгидразин-4,8-дисульфокислота 689  
 α-Нафтилгидроксиламин 71  
 1,2-Нафтилендиамин 113, 880  
 1,4-Нафтилендиамин 113, 569  
 1,5-Нафтилендиамин 113, 569, 578  
 1,8-Нафтилендиамин 113, 114, 474  
 1,5-Нафтилендиамин-3,7-дисульфокислота 578  
 1,2-Нафтилендиамин-5-сульфокислота 233  
 1,4-Нафтилендиамин-2-сульфокислота 578  
 1,8-Нафтилендиамин-4-сульфокислота 474  
 Нафтилендиаминсульфокислоты 880, 905  
 Нафтилкарбазол 1263

$\alpha$ -Нафтилмагнийбромид 166  
 $\alpha$ - и  $\beta$ -Нафтилметилкетон, осереженные 1187  
 $\alpha$ -Нафтилсульфамат натрия 71  
 $\beta$ -Нафтилатногликолевая кислота 1185  
 хлорангидрид 1186  
 $\alpha$ -Нафтилноочевина 112  
 N-1-Нафтилэтилендиамин 492  
 пери-Нафтинденон 1087  
 пери-Нафтинденон-6,7-дикарбоновая кислота 1087  
 Нафтионат натрия 71, 197  
 Нафтионовая кислота 70, 102, 134, 218, 221, 224, 226, 505, 511, 523, 530, 538, 542, 549, 554, 559, 565, 567—569, 571, 573, 578, 589, 606, 614, 643, 649, 1456—57, 1464  
*allo-ms*-Нафтодиантрон 1125 и сл. серусодержащий аналог 1146  
 Нафтойные кислоты 166, 1444  
 1- $\beta$ -Нафтоксиантрахинон 1129  
 1,2-, 2,1- и 2,3-Нафтокситиофен 1194  
 $\alpha$ -Нафтол 33, 42, 47, 127, 134, 140—142, 450, 474, 494, 498, 505, 530, 541, 542, 554, 596, 597, 603, 605, 607, 660, 874, 1192, 1286, 1375, 1379, 1396, 1505  
 $\beta$ -Нафтол 21, 24, 33, 42, 48, 75, 101, 103, 112, 128, 141, 178, 218, 224, 254, 263, 265, 274, 471, 472, 476, 498, 505, 516, 523, 539, 541—544, 551, 552, 558, 559, 565, 574, 575, 579, 584, 585, 595, 596, 598, 602, 603, 605—607, 626, 629, 632, 633, 666, 668—673, 676, 699, 702, 703, 707, 708, 718, 725, 740, 741, 765, 786, 800—803, 819, 878, 894, 1004, 1029, 1053, 1057, 1088, 1236, 1396, 1403, 1498, 1505, 1522  
 метиловый и бутиловый эфиры 150 и сл.  
 этиловый эфир 150, 151, 225 и сл.  
 1-Нафтол-2-альдегид 1195  
 2-Нафтол-1-альдегид 1381  
 $\alpha$ -Нафтолдисульфокислота 2,4- 196 и сл.  
 2,7- 196—198, 453  
 3,6- и 4,6- 198  
 3,7- 541  
 3,8- 196, 198  
 4,7- 198  
 4,8- 198, 606  
 $\beta$ -Нафтолдисульфокислота 1,4- 200  
 3,6- 33, 819, 1506  
 3,7-, 4,7-, 4,8- и 5,7- 201  
 6,8- 33, 819, 1506  
 Нафтолирование 762—764, 767, 768, 770

2-Нафтол-3-карбоновая кислота 498  
 арииды 266; см. также  $\beta$ -Окси-нафтойная и 2-Окси-3-нафтойная кислоты  
 2-Нафтол-6-карбоновая кислота 617  
 1-Нафтол-3-сульфамид 608  
 $\alpha$ -Нафтолсульфокислота 83  
 2- 102, 196, 197, 1376  
 3- 196, 471, 651, 669  
 4- 33, 134, 196, 197, 1457, 1464, 1498  
 5- 197, 218, 543, 544, 549, 592, 595, 598, 669, 682, 700, 1457  
 8- 102, 198, 203, 218, 268, 605, 606  
 $\beta$ -Нафтолсульфокислота 83  
 1- 199, 228, 413  
 4- 102, 199, 564, 592, 618, 1498  
 5- 516  
 6- 33, 199, 218, 237, 238, 516, 629, 1462  
 7- 200, 218, 516  
 8- 199, 471, 1442  
 Нафтолсульфокислоты, идентификация 201 и сл.  
 2-Нафтол-4-сульфон-N-карбоксиметиламид 600  
 $\alpha$ -Нафтолтрисульфокислота 2,4,7- 197 и сл.  
 3,6,8- 199, 203  
 $\beta$ -Нафтол-3,6,8-трисульфокислота 201, 1382  
 Нафтолы 263, 1192, 1374  
 Нафтолы AS 263, 275, 741, 749, 761—764, 766—768, 1523  
 гидролитическое расщепление 748 и сл.  
 для желтых тонов 743 и сл.  
 определение 751 и сл.  
 получение 746 и сл.  
 субстантивность 769 и сл.  
 химическое строение 742 и сл.; см. также Указатель красителей  
 1- и 2-Нафтонитрил 48  
 Нафторезорцин 202, 1513  
 Нафтостирил 1097, 1123  
 Нафтостирил-5-карбоновая кислота 1098  
 $\alpha$ - и  $\beta$ -Нафтотиазолы 1318, 1329  
 Нафтотриазолы 721  
 Нафтофеназин 1396  
 Нафтофенксазины 896  
 $\alpha$ - и  $\beta$ -Нафтофуран 47 и сл.  
 $\beta$ -Нафтохинальдин 1370  
 1,2-Нафтохинон ( $\beta$ ) 185, 1397  
 1,4-Нафтохинон ( $\alpha$ ) 170, 185, 194, 195, 202, 494, 1101, 1102, 1358  
 производные, встречающиеся в природе 914, 916—918

2,6-Нафтохинон 185 и сл.  
 Нафтохинонимин, бромпроизводные 914  
 1,2-Нафтохинон-3-карбоновая кислота 1052  
 1,2-Нафтохинон-4-сульфокислота 186, 899  
 1,2-Нафтохинон-6-сульфокислота 910  
 Нафтсультам 222, 1357  
 Нафтсультам-2,4-дисульфокислота 226  
 Нафтсультон 198, 203, 222  
 Нафтсультон-4-метилкетон 198  
 Нафтионзатины 1173  
 2,1,2',1'-Нафтиондигид 1188  
 1,2- и 2,3-Нафтионидоксил 1194  
 2,1-Нафтионидоксил 1185, 1187, 1191, 1194  
 Незеленеющий черный 889—91  
 Некаль А 78, 537, 1382  
 Некаль АЕМ 78  
 Некаль ВХ 78  
 Неоликопин А 421  
 Неопрен 309  
 Неролин 150  
 Нефть, ее ароматические углеводороды 60 и сл.  
 Нигранилин 890, 891  
 Никотиновая кислота 166  
 3-Нитроазобензол-4-карбоновая кислота, *m*-диметиламиноанилин 1501  
 3-Нитроализарин ( $\beta$ ) 20, 457, 941, 942, 1531  
 4-Нитроализарин 941  
 $o$ -Нитроальдегиды, качественная реакция 1155  
 1-Нитро-2-аминоантрахинон 117  
 2-Нитро-3-аминоантрахинон 98  
 3-Нитро-4-амино-1-бензотрифторид 801  
 4-Нитро-4'-амино-2',5'-диметоксиазобензол 755  
 4-Нитро-1-амино-2,5-диметоксibenзол 796  
 Нитроаминодифениламин 1224  
 4-Нитро-4'-аминодифениламин-2-сульфокислота 209, 537, 563, 906  
 2-Нитро-4'-амино-5'-метокси-2',4'-диметилазобензол 755  
 4-Нитро-2-амино-1-нафтол 597  
 2-Нитро-4-амино-1-нафтол-7-сульфокислота 1395  
 4-Нитро-2-амино-1-нафтол-6-, 7-, 8-сульфокислота 233  
 6-Нитро-1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота 703  
 1'-Нитро-1-амино-2-окси-8,8'-дифталисульфон 1395  
 5-Нитро-3-аминосалициловая кислота 592

4-Нитро-4'-аминостильбен 434  
 4-Нитро-4'-аминостильбен-2,2'-ди-сульфокислота 614, 721 и сл.  
 3-Нитро-2-амино-5-сульфобензойная кислота 551  
 Нитро-2-(*p*-аминофенил)-6-метилбензотиазол 1220  
 5-Нитро-2-аминифеноксисукусная кислота 682  
 4-Нитро-2-аминофенол 211, 477, 593, 648, 1236  
 5-Нитро-2-аминофенол 211, 596, 606—608, 729, 900  
 4-Нитро-2-аминофенол-6-сульфокислота 211, 603, 900  
 6-Нитро-2-аминофенол-4-сульфокислота 211, 505, 682  
 2-Нитро-*n*-анизидин 803  
 3-Нитро-*n*-анизидин 148, 754  
 4-Нитро-*o*-анизидин 147, 148, 541, 754  
 5-Нитро-*o*-анизидин 33, 147, 263, 548, 731, 746, 754  
 5-Нитро-*o*-анизидин-4-сульфокислота 206  
 Нитроанизолы 144, 147  
 $o$ -Нитроанилин 108, 129, 130, 258, 473, 475, 482, 485, 489, 491, 689, 729, 740, 754, 1334, 1335, 1382, 1392, 1497  
 $m$ -Нитроанилин 33, 92, 131, 258, 505, 585, 588, 636, 729, 740, 744, 754, 1224, 1225, 1393  
 $p$ -Нитроанилин 21, 109, 130, 158, 159, 232, 250, 258, 263—265, 267, 276, 503—505, 509, 513, 523, 538, 550, 555, 562, 565, 576, 577, 583, 588, 590, 611, 612, 642—644, 648, 655, 663, 667, 668, 673—675, 686, 726, 729, 731—733, 736, 738—740, 754, 931, 1083, 1223, 1225, 1392, 1497, 1510  
 2-Нитроанилин-4-сульфокислота 543, 1382  
 3-Нитроанилин-4-сульфокислота, натриевая соль 71  
 4-Нитроанилин-2-сульфокислота 206, 529, 541, 543, 547, 554, 589, 641, 642, 650  
 4-Нитроанилин-3-сульфокислота, амнирование 132  
 4-Нитроанилин-2-N-этилсульфанилд 237  
 3-Нитроантрапурпурин 948  
 $\alpha$ -Нитроантрахинон 98  
 $\beta$ -Нитроантрахинон 98  
 1-Нитроантрахинон-2-карбоновая кислота 99, 182, 1018, 1052, 1056—58, 1064, 1066

6-Нитроантрахинон-1-карбоновая кислота 1107  
 5-Нитроантрахинон-1-сульфокислота 1033  
 5- и 8-Нитроантрахинон-2-сульфокислота 117  
 Нитроантрахиноссульфокислоты 100, 965  
 Нитроантрахиноны 98—100, 1025  
 4- и 5-Нитроацет-*о*-аннизиды 147  
*п*-Нитроацетанилид 110, 129  
 2-Нитроацетанилид-4-сульфокислота 130  
 Нитроацет- $\alpha$ -нафтиламиды 132  
*о*-Нитроацетофенон 1153  
 2-Нитроацет-*п*-толуидид 1225  
*о*-Нитробензальдегид 93, 163, 869, 1156, 1394  
*м*-Нитробензальдегид 162, 163, 232, 817, 1222  
*п*-Нитробензальдегид 163, 1222  
*п*-Нитробензальдиацетат 163  
*п*-(*п'*-Нитро)-бензамидобензоилхлорид 714  
 3-Нитробензантрон 1094  
 2-Нитробензидин 589, 591  
*п*-Нитробензилденанилин 129  
*п'*-Нитробензилден-*п*-аминофенон 1223  
 Нитробензилхлориды 1222  
*п*-Нитробензилцианид 1375  
*м*-Нитробензонл-*п*-фенилендиамин-сульфокислота 703  
*м*-Нитробензонлхлорид 216, 551  
*п*-Нитробензонлхлорид 577, 615, 714  
*м*- и *п*-Нитробензойная кислота 168  
 хлорангидрид 182  
 Нитробензол 19, 23, 33, 89, 90, 91, 92, 96, 97, 214, 254, 807, 819, 820, 885, 942, 1141  
 восстановительное алкилирование 121  
 восстановление 100, 103 и сл.  
 сульфирование 79  
 хлорирование 96  
 1-*п*-Нитробензолазо-2-нафтол 740  
 5-*п*-Нитробензолазосалициловая кислота 591  
*о*-Нитробензолсульфокислота 204  
*м*-Нитробензолсульфокислота 116, 117, 204, 755, 1002, 1006, 1094, 1140, 1220  
*п*-Нитробензолсульфокислота 204  
*м*-Нитробензолсульфохлорид 235, 963  
*п*-Нитробензолсульфохлорид 235  
 3-Нитробензофенон-2',4-дикарбоновая кислота 190 и сл.  
 Нитрование 68, 70, 89 и сл.  
 ализарина 941

## Нитрование

антрахинона 98  
 антрацена 98  
 ацетанизидов 147 и сл.  
 ацетанилида 129  
 бензальдегида 162  
 бензилиденанилина 129  
 бензола 89 и сл.  
 — окислительное 144 и сл.  
 диметиланилина 123  
 дихлорбензолов 96  
 ксилолов 94  
 нафталина 97  
 нитробензола 92  
*п*-нитрохлорбензола 95  
*о*-толуидина 131  
 толуола 89, 92 и сл.  
 1,2,4-трихлорбензола 96  
 фенола 143  
 фталевого ангидрида 171  
 хлорбензола 94 и сл.  
*п*-хлортолуола 96  
 целлюлозы 1435  
 Нитровиолантроны 1104, 1106 и сл.  
 3-Нитро-1,2,4,5,7,8-гексаокснтрахинон 948  
 6-Нитро-1-диазо-2-нафтол-4-сульфокислота 224, 703  
 5-Нитро-1,4-диаминоантрахинон 921  
 Нитродибензантроны 1108, см. также Нитровиолантроны  
 Нитродибензантронил 1108  
*п*-Нитро-*п*-диметиламиностильбен 395  
*м*- и *п*-Нитродиметиланилин 123  
 4-Нитро-2,5-диметоксианилин 757  
 4-Нитро-2,5-диметоксибензонитрил 757  
 2- и 4-Нитродифенил 160  
 2-Нитродифениламин 127, 1498  
 4-Нитродифениламин 1498  
 4-Нитродифенил-4'-карбоновая кислота 1014  
*о*-Нитродифенилсульфон 756  
 4-Нитро-2,5-дизетоксибензанилид 759  
 Нитродурол 392  
 Нитрозамины 262, 263, 270  
 4-Нитрозо-1-арил-5-пиразолоны 1373  
 Нитрозобензол 144, 151, 152, 887  
*п*-Нитрозодиакиламинубензол 1373  
*п*-Нитрозодиакиланилины 123, 896  
 5-Нитрозо-2,4-диарилпирролы 1372  
*п*-Нитрозодиметиланилин 123, 163, 839, 873—875, 894, 896, 1174, 1184, 1501  
 N-Нитрозодифениламин 1498  
 5-Нитрозо-2,4-дифенилпиррол 1371  
*п*-Нитрозодиметиланилин 883, 896, 898  
 Нитрозодиметил-*м*-толуидин 898  
 3-Нитрозоиндолы 1353, 1373

N-Нитрозокарбазол 58  
 5- и 6-Нитрозо-*м*-крезол 1265  
 N-Нитрозо-N-метиланилин 121  
 5-Нитрозо-N-метил-*о*-толуидин 898  
 4-Нитрозо-3-метоксибензиламин 758  
 $\alpha$ -Нитрозофталлин 71  
 Нитрозоафтолы 218, 224, 450, 451, 623, 1401  
 1-Нитрозо-2-нафтол-6-сульфокислота 451  
 N-Нитрозо-4-нитродифениламин 1498  
 Нитрозо-R-соль 452  
*п*-Нитрозофенилэтилтаурин 900  
*о*-Нитрозофенол 284, 449  
*п*-Нитрозофенол 33, 214, 449, 1174, 1215, 1227—29, 1232, 1234, 1260 и сл.  
 Нитроизатин 1190  
 Нитроизидбензантрон 1108  
 5-Нитроиндазол 260  
*о*-Нитрокоричная кислота 1155 и сл.  
 Нитрокоронены 1226  
 3-Нитро-*п*-крезол 149  
 3- и 5-Нитро-*о*-4-ксиленол 1497  
 2-Нитро-*м*-4-килидин 753  
 6-Нитро-*м*-4-килидин 258  
 2-Нитро-*м*-ксилол 94  
 4-Нитро-*м*-ксилол 94, 963  
 3- и 4-Нитро-*о*-ксилол 94  
 6-Нитро-4-метил-2-аминофенол 606  
 1-Нитро-2-метилантрахинон 99, 1028, 1054  
 5-Нитро-2-метилбензальдегид 815  
 5-Нитро-2-метилбензимидазол 1223  
 1-Нитро-2-метилнафталин 159  
 3-Нитро-4-метоксибензойная кислота 173  
 2-Нитро-3-метоксибензофуран 750  
 6-Нитро-4-метокси-*м*-толуидин 790  
 2-Нитро-5-метокси-*п*-толуидин 753  
 2-Нитро-5-метокситолуол 146  
 Нитрометр Лунге 90  
 $\alpha$ -Нитронафталин 33, 70, 97, 98, 218, 221, 1498  
 аминирование 103  
 восстановление 100  
 $\beta$ -Нитронафталин 97  
 1-Нитронафталин-4,8-дисульфокислота 223  
 2-Нитронафталин-4,7-дисульфокислота 223  
 2-Нитронафталин-4,8-дисульфокислота 223 и сл.  
 1-Нитронафталин-5-сульфокислота 221 и сл.  
 1-Нитронафталин-6- и 7-сульфокислоты 221, 223  
 1-Нитронафталин-8-сульфокислота 1395

1-Нитронафталин-3,6,8-трисульфокислота 227  
 2-Нитро-1-нафтиламин 97  
 3-Нитро-1-нафтиламин 132  
 4-Нитро-1-нафтиламин 103, 132  
 5- и 8-Нитро- $\alpha$ -нафтиламин 132  
 1-Нитро-2-нафтиламин 134, 473  
 5- и 8-Нитро-2-нафтиламин 132  
 1-Нитро-2-нафтол 134, 450  
 1-Нитро-3-нафтол 470  
 Нитронафтолы 216 и сл.  
 1-Нитропирен 903  
 2-Нитрорезорцин 145  
 4-Нитрорезорцин, диметиловый эфир 145, 148  
 Нитросоединения, количественное определение 91  
 4-Нитро-2-сульфофенилметилтаурин 247  
 5- и 6-Нитротетрагидронафталин 97  
 2-Нитро-4-тиоцианоанилин 693  
 4-Нитро-*о*-толуидин 131, 152, 216, 641, 754, 1224  
 5-Нитро-*о*-толуидин 131, 260, 746, 754  
 6-Нитро-*о*-толуидин 131  
 2-Нитро-*п*-толуидин 33, 94  
 3-Нитро-*п*-толуидин 93, 131, 480, 754  
 6-Нитро-*о*-толуидин-4-сульфокислота 208  
 4- и 5-Нитро-2-толуидбензойная кислота 193  
*о*-Нитротолуол 92 и сл.  
 хлорирование 96  
*м*-Нитротолуол 92 и сл.  
*п*-Нитротолуол 89, 92 и сл.  
 сульфирование 206  
 хлорирование 96  
 2-Нитротолуол-4-сульфокислота 176, 206  
 4-Нитротолуол-2-сульфокислота 21, 93, 158, 206, 713, 716—718, 720 и сл.  
 5-Нитротолуол-2-сульфокислота 33  
 2- и 4-Нитротолуол-2-сульфохлорид 235  
 3-Нитро-*п*-фенетидин 148, 754  
 Нитрофенетолы 144, 147  
 1-*п*-Нитрофенилазо-2-нафтол 264, 268  
*п*-Нитрофенил-*анти*-дiazотат натрия 25  
 2-*п*-Нитрофенилантрахинон 1030  
 1-*п*-Нитрофенил-3-ацетил-5-метил-пиразол 485  
 $\gamma$ -Нитро- $\beta$ -фенилбутирофенон 1371  
*п*-Нитрофенилдиазоний хлористый 258, 268  
 фтороборат 259

4-Нитро-*m*-фенилендиамин 132, 559, 571, 584, 646, 649  
 2-*n*-Нитрофенил-6-метилбензотриазол 709  
*m*-Нитрофенилметилпирозолон 711  
*o*-Нитрофенилпропиоловая кислота 1155 и сл.  
*o*-Нитрофенилселеноцианат 1334  
*o*-Нитрофенилуксусная кислота 156  
*o*-Нитрофенол 143, 144, 209, 1497  
*m*-Нитрофенол 144, 1497  
*n*-Нитрофенол 96, 143, 144, 185, 214, 1224, 1233, 1237, 1497  
 2-Нитрофенол-4-сульфокислота 211  
 Нитрофенолы 887, 1214  
   осернение 1217  
 3- и 4-Нитрофталеваая кислота 171, 1298, 1381  
   ангидрид 193, 952  
 4-Нитрофтальмид 172  
 Нитрофталоцианины 1298  
*o*-Нитрохлорбензол 66, 94 и сл.  
*m*-Нитрохлорбензол 96  
*n*-Нитрохлорбензол 94—96, 796  
 4-Нитрохлорбензол-2-сульфокислота 158  
 Нитроцеллюлозное волокно 298 и сл.  
 4-Нитро-*N*-этиланилин 1496  
 3-Нитро-*N*-этилкарбазол 902  
 Нуклеиновая кислота 1514  
*N* соль NSII 605

Обесцвечивание красителей продуктами горения газа 934 и сл.  
 Обменное сродство 1515  
 Однованное крашение 700—702  
 «Одноминутная проба на выравнивание» Боултона и Мартона 1536  
 Озалидпродукты 278, 281  
 «Озафан» 281  
 Окисление 68, 69, 83, 166, 1216  
   катализ фталоцианинами металлов 1282  
   ализарина 945  
   анилина 183, 888—891  
   антрацена 186, 187, 190  
   бензола 133  
   бензол- и *n*-толуолсульфокислот 163  
   *o*-ксилола 170  
   2-метилантрахинона 182  
   нафталина 167, 169 и сл.  
   *n*-нитротолуола 163, 168  
   по Дёжину 139  
   по Хуккеру 916  
   по Эдбсу 848  
   салицилового альдегида 139  
   толуола 161, 167

Окисление  
   фенантрена 195  
   хлортолуолов 168  
 Окись дифенила 56, 58  
 Окись этилена 209, 245—247, 927, 981, 1007, 1163  
   полимеры 923  
 Окраска биологических препаратов 909  
 Окрашенные дымы 351  
 4-Оксалиламиноанилин-2-сульфокислота 677  
 6-Оксалиламино-*o*-толуидин-4-сульфокислота 655  
 Оксалилиндиго 1155  
*N*-Оксалил-*n*-фенилендиамин 669  
 Оксалилхлорид 1013, 1053, 1169, 1155, 1173  
 Оксантранол 188  
 Оксантрон 188—190, 1072, 1100  
 Оксатиацианин 1320  
 Оксацианин 1333  
*o*-Оксиазобензол 496 и сл.  
*n*-Оксиазобензол 453, 464, 489, 494, 497, 498, 512, 534, 1492  
*o*-Оксиалкиламиноантрахиноны 932  
 1-Окси-4-алкиламиноантрахиноны 933  
 Оксиалкиланилины 728 и сл.  
   сернокислые эфиры 736, 738  
 Оксиалкилирование алкиланилинов 125 и сл.  
   аминоантрахинонов 927  
 3-Оксантранол 949  
 1-Оксантрахинон 143  
   металлические комплексы 939 и сл.  
 2-Оксантрахинон 143, 941, 949, 1499  
 1-Оксантрахинон-2-альдегид 1029  
 2-Оксантрахинон-3-карбоновая кислота 190 и сл.  
 Оксантрахиноны 956, 971, 1491, 1523  
   свойства и реакции 948 и сл.  
   сульфокислоты 956 и сл.  
   хроматографирование 1506  
 9-Оксантрацен 142, 143, 188  
 Оксантацены 48, 142, 143, 179  
 2-Оксантрацен-3-карбоновая кислота 179—180, 191, 742, 744  
   арилыды 742  
 1-Окси-4-ариламиноантрахиноны 972  
 2-Окси-2'-арил-ψ-нафтазимида 796  
*o*-Оксациетанилид 684  
 Оксациетифенон(ы) 848, 850  
 Окси-бенз-(*α*)-акридины 796  
*m*-Оксибензальдегид 164, 817  
*m*-(*o*-Окси)-бензамидобензальдегид, ацеталь 1379  
 2-Оксибензантрон 1105  
 4- и 6-Оксибензантроны 1101

3-Оксибензидин 684, 705  
*o*-Оксибензиловый спирт 993  
*n*-Оксибензиловый спирт 1376  
 9-Окси-1,2-Бензо-6,7-(2',1')-антрахинонпирен-3,8-хинон 1115  
*o*-(*n'*-Оксибензоил)-бензойная кислота 489  
*m*-Оксибензойная кислота 944  
*n*-Оксибензойная кислота 173, 489 и сл.  
 2-Окси-*α*-бензокарбазол-3-карбоновая кислота 181, 182, 742, 744  
   арилыды 742  
*o*-Оксибензол-*α*-*β*-нафтол 631  
 3-Оксибензфуран 974  
 1-Окси-4-бутиламиноантрахинон-2-сульфокислота 935  
 Оксигидринды 47, 472 и сл.  
*o*-Оксидиазониевые соли см. Диазокси  
 1-Окси-1,4-диалкиламиноантрахиноны 933  
 1-Окси-3,6-диалкил-2-пиразон 892  
 2-Оксидибензоилметан 848 и сл.  
 2-Оксидибензфуран 737  
 3-Оксидибензфуран 180, 484, 750  
 3-Оксидибензфуран-2-карбоновая кислота 180, 742, 744, 750  
   арилыды 742  
 9-Окси-9, 10-дигидроакридин 864  
 2-Окси-9,10-дигидроантрацен 949  
 15-Окси-16,17-дикетодибензантрон 1114  
 Оксидиметиламин 981  
*o*- и *n*-Оксидифенил 160, 974, 1383  
*m*-Оксидифениламин 127, 1228  
*n*-Оксидифениламин 1251, 1254 и сл.  
 2-Оксидифениленоксид 48  
 4-Оксидифенил-3-карбоновая кислота 181  
*o*- и *n*-Оксидифенол 135  
 8-Оксипроизводное дрозерона 917  
 3-Оксиндол-2-альдегид 1194  
 2-Оксикарбазол 181, 484, 748 и сл.  
 3-Оксикарбазол 749  
 2-Оксикарбазол-1-карбоновая кислота 181  
 2-Оксикарбазол-3-карбоновая кислота 181, 742, 744, 749  
   арилыды 742  
 3-Оксикарбазол-2-карбоновая кислота, хлоранилид 748  
 2-Оксикарбазол-7-сульфокислота 160  
 2-Оксикарбазол-3,5,7-трисульфокислота 181  
 4-Окси-5-карбокисбензальдегид-2-сульфокислота 839  
*n*-Окси-*m*-карбокисбензолсульфонил-*J*-кислота 687

*n*-Окси-*m*-карбокисфенил-*J*-кислота 687  
 1-(4'-Окси-3'-карбокис)-фенил-3-метил-5-пирозолон 705  
*o*-Оксикарбоновые кислоты  
   анилиды 1483  
   арилыды 741, 742, 745, 770; см. также нафтолы AS  
 Оксикислота Коха 203, 574, 575  
 Оксикислота Тобиаса 199  
 7-Оксикумарон 46  
 Окси-*L*-кислота 197  
*ω*-Оксилапахол 916  
 Оксизин 1476  
 3-Окси-2-метилантрахинон 951  
 2-(2'-Окси-4'-метил)-бензоил-3-нитробензойная кислота 952 и сл.  
 4-Окси-10-метил-*α*-бензокарбазол 1193  
*n*-Окси-*n'*-метилдифениламин 1251  
*n*-Оксиметилениланилин 1223  
 2-Окси-3-метил-1,4-нафтохинон 917  
 7-Окси-4-метил-2-фенилбензопиридий хлористый 1340  
 4-Окси-*N*-метил-*α*-хинолон 176  
 2-Оксиметоксидантрахинон 951  
 3-Окси-3'-метоксидибензидин 157, 684  
 1-Окси-4-метоксинафталин 1366  
 Оксиметоксифуксон 836  
 8-Окси-1,2-нафтимидазол 280  
 1-Окси-2-нафтойная кислота 662  
 2-Окси-1-нафтойная кислота 179, 237  
   6-сульфохлорид 237  
*β*-Оксинафтойная кислота (2-Окси-3-нафтойная к-та) 33, 141, 178—182, 543, 544, 727, 731, 741—744, 746, 748—750, 773, 795, 796, 1221  
   *N*-алкиланилиды 775  
   анизидиды 770, 771, 782  
   анилид(ы) 24, 264, 741, 770, 1403  
   ариламыды 742, 752, 1205, 1453  
   арилыды 741, 746, 747, 749, 1467  
   5-бром-2-метоксинанилид 743  
   гексадециловый эфир 178  
   2,5-диметоксинанилид 782  
   4-метокси-2-метиланилид 782  
   *β*-нафталид 773  
   нитроанилиды 770 и сл.  
   производные (кубовые красители) 1018  
   *o*-толуидид 779  
   *o*-фенетидид 786  
   хлорангидрид 746  
   *n*-хлоранилид 771  
   хлор-диметоксинанилиды 782  
   1-этил-4-метиловый эфир 795  
 3-Окси-2-нафтойная кислота 33  
 2-Окси-1,4-нафтохинон 916, 918  
   алкил- и *β*-алкилпроизводные 916



- 2-Окси-1,4-нафтохинон  
3-алкилпроизводные 918
- 5-Окси-1,4-нафтохинон 913, 916  
фосфорные эфиры 914
- 8-Окси-1,4-нафтохинон-3,6-дисульфо-  
кислота 913
- Оксиндол 1154, 1340
- Оксинитрование 144 и сл.
- 3-Окси-4-нитрозодизетиланилин 895
- 5-Оксипиразолы 483
- 1-Оксипирен 1086
- Оксипиридоны 484
- 2-Оксипропоксантахинон 930
- 2-Оксисульфонафтоиновые кислоты 179,  
181 и сл.
- 3-Окситионафтен-2-альдегид 1194 и сл.
- 2-Окси-*п*-толуидовая кислота 951
- 5-Окситримеллитовая кислота 174, 863  
ангидрид 863
- 5- и 3-Окситримеллитовая кислота,  
ангидрид 1371
- o*-Оксифеназин 880
- 2-Оксифенантрен 49
- Оксифенантренафтазины 880
- Оксифенантренихиноны 880
- o*-Оксифенилбензилкетон 849
- n*-Оксифенилглицин 215
- N*-*n*-Оксифенил- $\beta$ -нафтиламин 1237
- m*-(*o'*-Окси)-фенилсульфонамидо-  
бензальдегид, ацеталь 1379
- m*-Оксифенил-*n*-толиламин 127
- n*-Оксифенилфталид 993
- 5-Оксифлавоны 1490
- 6-Оксифлавоны 486
- 3-Оксифлавоны 848
- 2-Оксифлуорен 48
- 3-Оксифлуорен-2-карбоновая кислота  
795
- Оксифуксон 836
- o*-Оксихалкон 848 и сл.
- 3-Оксихинальдин-4-карбоновая кисло-  
та 1370
- 4-Оксихинолин 260
- 8-Оксихинолин 210, 593, 612, 647, 685,  
839, 1515
- Оксицеллюлоза Кеньона 1435 и сл.
- Оксицеллюлозы 296, 297, 487, 488,  
908, 1210, 1403
- N*-( $\beta$ -Окси- $\beta'$ -циано)-диэтил-*m*-толу-  
идин 730
- $\omega$ -Окснэмодин 953
- 4- $\beta$ -Окснэтиламино-1-ацетонил-  
амино-антрахинон 926
- N*- $\beta$ -Окснэтиланилин 125, 1160, 1162  
и сл.
- $\beta$ -Окснэтиланилин, плавка 164
- $\beta$ -Окснэтилсульфокислота 247
- N*-Окснэтил-*m*-фенилендиамин 678
- n*-Окснэтилфенил- $\alpha$ -нафтиламин 1234
- N*- $\beta$ -Окснэтилэтилендиамин 935
- 3-Окснэтион 917
- Октадециламин 680
- Октадециланилины 123
- Октадецилбромид 1449
- m*-Октадециловый спирт 1207
- Октадецилоксиметилпиридиний хло-  
ристый 308
- Октадецилпиридиний бромистый 679
- Октапиридиноацетил-тетраамино-  
фталонианин меди, октагидрид 1300
- Октатраен 440
- Октагидрофталонианин меди 293
- Октилфенолы 582
- Окурирование 304
- Олеилдиэтиламиноэтиламин 679
- Опаливание 322
- Определение вязкости по Штаудин-  
геру 1432
- Определение равновесной седимента-  
ции по Кремеру 1432
- Оптическая плотность среды 362
- Опытное крашение 1534 и сл.
- Ортамиловая кислота, этиловый  
эфир 1321, 1326, 1328 и сл.
- Ортоуксусная кислота, этиловый эфир  
1326
- Ортохром Т 1312
- Осернение 22, 23, 1212, 1214—16, 1218,  
1222—24, 1226—39, 1249—51, 1258—  
59, 1263, 1265, 1268, 1272, 1274, 1277  
агенты 1216  
время 1218  
контроль 1219  
кубовых красителей 1217  
1,8-нафталиновых производных 1217  
нитрофенолов 1217  
оксидиариламинов 1219  
производственные методы 1218  
промежуточные продукты 1214—16  
режим 1216—20  
температура 1218
- Ослабление прочности целлюлозного  
волокна 1235—36, 1242, 1269
- Основание Гомолки 809
- Основания 752—62, 768  
для синих азодных красителей  
758, 759  
содержащие нитрилы 757  
— соединения фтора 753—56  
— сульфоны 756, 757
- Основания Шиффа 275, 1082, 1130
- Отбелка 297
- Отварка 297
- Отделка 292, 297
- Отмочка 297

- Парамины 1366
- Паранил А 267
- Параформальдегид 248, 681, 1302
- Партография 1512
- Пектины 295, 297, 298, 992
- Пелидол 536
- Пенициллины 1513
- Пентаброминдиго 1167, 1202
- Пентакарбозианины 1331
- S*-пентаметиланилин 482
- Пентаметилбензол 482
- Пентаметилларозанилин 822
- Пентантримид 1024, 1032, 1039
- 2,4,6,3',4'-Пентаокснбензофенон 848
- 3,5,7,2',4'-Пентаокснфлавоны 848
- 3,5,7,3',4'-Пентаокснфлавоны 847, 850
- Пентагидрофенол 138, 185
- Пентацен 419, 439
- Пентацианины несимметричные 1330
- Перегал О 345, 1007
- Перегруппировка Клайзена 918
- Перезон 915
- Перекись ацетила 915, 917  
бензоила 87  
дилауроила 914
- Пери-кислота 222, 226, 1097
- Перилеи 49, 1088—90, 1116, 1496  
молекулярный вес по Раути 1270  
хроматографирование 1494
- Перилен-3,4,9,10-тетракарбоксо-*N,N'*-  
дифенилимид 1221
- Перилен-3,4,9,10-тетракарбоновая кис-  
лота 1089, 1360—61, 1363  
бис-*n*-или *m*-аминофениламины 1229  
димид 1360  
имиды 1422  
тиоцианофениламины 1229
- Перилентетракарбоновые кислоты 25
- 3,10-Периленхинон 1089, 1129
- Пери-нафтиндиандион ( $\gamma$ ) 481, 599
- 1,3-Пери-нафтодиазин, производные  
1234
- Перлон 38
- Перлон Л 311
- Перминаль ВХ, WA 78
- Пернигранлин 891
- Печать 25, 338—343, 784—792  
кубовыми красителями 876  
разновидности 340—343; см. так-  
же Ситцепечатание
- Пигментная печать 343—344, 889,  
1279
- $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -Пиколины 45, 50, 1201
- Пигменты, испытание на однород-  
ность 1537
- Пикрамид 253, 261
- Пикраминная кислота 213, 214, 252,  
253, 258, 453, 595, 597, 606, 610,  
648, 1236
- Пикриновая кислота 17, 90, 144, 145,  
213, 452, 880, 1236, 1472, 1493
- Пинацианолы 1309, 1313
- Пиоцианин 892
- Пиперидин 957, 1101, 1102, 1334—35,  
1340
- 4-Пиперидинобензантрон 1101
- 4-Пиперидино-1-окснантирахинон-2-  
сульфокислота 1382
- Паразин 874, 1081
- Пиразолантрон 26, 976, 1136—38
- Пиразолантроновая циклизация 1139
- Пиразолантроны 1123, 1136—39  
 $\gamma$ -Пираиан 847  
производные 240 и сл.
- «Пиравил» 903
- Пираиол 847
- $\gamma$ -Пираиолы 849
- Пирен 42—44, 48, 50, 58, 59, 1085—88,  
1093, 1129, 1362, 1496 и сл.  
нитрование 903  
осернение 1269  
производные 991
- Пиренхиноны 177, 1086—87, 1129
- Пиридантрон 955
- Пиридин 42—45, 49, 51, 54, 57, 60,  
97—99, 103, 441, 476, 586, 680, 681,  
930, 976, 977, 1092, 1197, 1199—  
1201, 1203, 1205—6, 1285, 1291,  
1300, 1302, 1308, 1313, 1320, 1327,  
1334, 1335, 1367, 1475, 1490,  
1522  
четвертичные соли 1207
- Пиридин-бетаин, хлоридат 1210
- Пиридин-3-карбоновая кислота 166
- Пиридиноантрахинон 1082
- 1,2-(*N*)-Пиридиноантрахинон 1120
- 2,1-Пиридиноантрахинон 976
- Пиридиноантрацен 1120
- 9[*N*], 8-Пиридинобензантрон 1098
- Пиридинобензантроны 1146
- 1'(*N*), 2'-Пиридинопирен 1145
- 1,9-Пиридон 1041
- Пиррилия соли 847, 849, 850, 1340 и  
сл.
- Пиримидантрон 289, 955, 1009, 1140,  
1426  
производные 990, 1141
- Пиримидантроны 980, 1123, 1139—43,  
1424
- Пирамидин 976  
производные 1234
- Пировиноградная кислота 1082
- Пирогаллол 851, 911, 916, 1209, 1367  
монометиловый эфир 892  
триметиловый эфир 914
- Пирокатехин 47, 138, 139, 465, 896,  
1366
- «Пироксазин» 903



Пирилиз бензола, индена и *o*-фенил-анилина 67  
 Пиромеллитовая кислота 174  
 $\gamma$ -Пироны 849  
 Пиррол 45, 483  
 Пиден 42, 49  
 Плазмохин 867  
 Планарность молекулы 424, 425, 1462, 1463, 1465, 1466, 1472 и сл.  
 влияние ее на интенсивность поглощения 1466  
 — ее на субстантивность 1462 и сл.  
 — на нее пространственных затруднений в ряду цианиновых красителей 1466  
 — на нее резонанса 1472  
 — нарушения планарности на поглощение 1473  
 исследование методом диффракции рентгеновских лучей или электронной диффракции 1465  
 суждение о ней с помощью схем 1465  
 Плюмбагин 916  
 Поверхностная активность 1448—50  
 Поверхностная хроматография 1494  
 Поверхностноактивные вещества 769, 1449 и сл.  
 Полиакрилаты 281  
 Полиалкиленгликольмоноалкиловый эфир 928  
 Полиамиды 1453  
 Полиаминоантрапиримидины 922  
 Полиантримиды 39  
 Полнароилпирены 1129  
 Полиацены 419  
 Поливинилацеталь 482  
 Поливиниловый спирт 1434  
 Поливинилпирролидон 242  
 Полигликоль 281  
 Полинитроксиантрахиноны 924  
 Полнооксалкиламинны 1298  
 Полиоксидантрахинон 950, 971  
 Полиоксидантрахинонсульфокислоты 100  
 Полнооксидантрахиноны 21, 100, 143, 946—948, 957  
 Полнооксифлавоны 848  
 Полипоровая кислота 915  
 Полистирол 281, 312  
 Полисульфиды 1220  
 Политен см. Полиэтилен  
 Полигетазинные комплексы 1245  
 Полифайбер 312  
 Полифенилы 404 и сл.  
 Полихлорнафталины 88  
 Полихлорнитробензолы 96  
 Полиэтилен 311

Полиэтиленполиамины 679 и сл., 993, 1450  
 «Половинная энוליзация» 1467  
 Полосы второго порядка 419—423  
 — Тейлера 1522  
 Поляризация флуоресценция 411  
 Поляризация 390  
 Порфины 1280 и сл.  
 Порфирин (и металлические производные) 1283  
 Порфирины 444, 1279, 1284, 1513  
 Потинг 304  
 Правнло Гаммета 1397  
   Нидкого 377  
   октета 386  
   Хевита 377  
 Превентол 994  
 Прегинитол 46  
 Препарат Ирграфена 484  
 Прибор Марнея 1534  
 Примененне красителей 292—355  
 Примулиновое основание 21, 706—708  
 Принцип Паулинга 1481  
 «Проба емкости» 1004  
 Пролин 272, 1513  
 Пролоны 308  
 Промин 239  
*l*-Пропилбензол 45  
 Пропилен 241  
 2- и 4-Пропоксиинтроанилины 150  
 Протальбинат натрия 1163  
 Протенные волокна, адсорбция кислот, оснований и красителей 1480  
 Противомаларийные препараты 867  
 Протокатеховый альдегид 839  
 Протоэмеральдин 890  
 Процесс Бадера-Сандера 1198  
   Берисена 908  
   Грина 889  
   Гюйо 72  
   DHD 62  
   «драй-сол» 305  
   «калькомет» 333  
   Catarole 62  
   Копперса 51  
   котонизации 298  
   «Котоп» 298  
   Лауга 908  
   получения анилина (Доу) 104  
   — фенола 135 и сл.  
   Тирера 72  
   «Феносольван» 54  
 Прочность к мокрым обработкам 304, 347, 548  
   окраски азодными красителями 767  
   пиразолоновых красителей 689

Прочность к мокрым обработкам прямых красителей 665, 673, 675, 679—681, 683, 685  
 Прочность к поту 349  
   к свету 347 и сл.; см. также Светопрочность  
   к стирке 348, 349, 681, 685  
   к трению азодных красителей 763, 767  
   — индигоидных красителей 1195  
 Проявители 789  
 Проявление  
   при азодном крашении 764—768  
   прямых красителей, диазотированных на волокне 666  
   хроматограмм 1490  
 Прунетин 849  
 Прямое крашение 1440—50  
   влияние соли 1445  
   кинетики 1440  
   равновесие 1440  
   скорость 1445  
   средние теплоты и изменения энтропии 1447  
   хлопка смесью красителей 1443  
 Прямые красители для хлопка 665—687  
 Псевдокуменол 46  
 Псевдокуминдин 505  
 Псевдокумол 43—45, 53, 174  
 Псевдокумол-5-сульфокислота 53, 174  
 Псевдопурпурин 951  
 Псевдоцианины 1318  
 Птерины 1489, 1513  
 Пурпурин-2-карбоновая кислота 951  
 Пурпурин-5- и 8-карбоновая кислота 953  
 Пурпурогаллин 1367  
 Пурпуроксантин 949, 950  
 Пурпурол 217  
 РС (ПэЦэ)-волокно 735  
 Разделение вторичных и третичных аминов 119 и сл.  
 Разделение смесей красителей 1486—88  
   методом пенообразования 1488  
   — фракционного-крашения 1487  
   экстрагированием органическими растворителями 1487  
   распределением между несмешивающимися растворителями 1487 и сл.  
 Рами 297 и сл.  
 Рапидогены см. Указатель красителей  
 Рамнетин 848  
 Рамнетин 848

Рапанон 915  
 Рапидогены 26, 265, 270, 742, 788—92, 797  
 Рапидозолн 265, 275, 742, 786, 791, 792  
 Рапиды см. Указатель красителей  
 Рапсовое масло 1201  
 «Растворимое красное дерево» 851  
 Расшлидтовка 292  
 Реактив  
   Гриньяра 1101  
   Тильманса 873  
   Фейгеля 1342  
   Швейцера 299  
   Эрлиха 163  
 Реакция  
   Барта 257  
   Бона-Шмидта 21, 81, 134, 943, 945, 946, 976  
   Бухерера 101, 102, 112, 134, 142, 203, 218, 221, 228 и сл.  
   Виллямса 19  
   Герца 1175, 1182; см. также метод Герца  
   Гаттерманна 261  
   Гертера 186  
   Гинсберга 119  
   Гофманна 175  
   Гоша 137  
   Дебнера-Миллера 1368  
   Дильса-Алдера 194, 195, 495, 1089, 1101, 1102, 1298  
   Зандмейера 83, 86, 90, 162, 257, 259, 261, 941; см. также метод Зандмейера  
   Канницаро 161, 1029  
   Кольбе и Шмитта 166, 173, 179—181  
   Меервейна 260  
   Мельдола 897  
   Ненцкого 137, 911  
   «оксинитрования» 144  
   Пшорра 259  
   Рида 238  
   Робинсона 848 и сл.  
   Скраупа 210, 942, 1120, 1145, 1368  
   Ульманна 115, 1023, 1051—52, 1068, 1080, 1130  
   Фриделя-Крафтса 165, 166, 193, 194, 198, 657, 1094, 1129  
   Фриса 137  
   Шодля 23, 1093—95, 1098, 1102, 1111, 1117, 1125 и сл.  
 Ревень 951  
 Резацетофенон 491  
 Резервол ВС 1210  
 Резонанс 385—392, 806, 871, 872, 997, 1159, 1281, 1308—9, 1425, 1427,

- Резонанс 1467, 1471—72, 1500; см. также Сопряжение  
 β-Резорциловая кислота 173, 174, 490, 492  
 γ-Резорциловая кислота 492  
 Резорцин 20, 21, 47, 102, 137, 139, 145, 173, 174, 214, 278, 281, 464, 465, 491, 505, 519, 520, 530, 531, 535, 541, 553, 554, 560, 565, 567, 571, 585, 596, 602, 610, 611, 643, 648, 666, 673, 676—678, 684, 686, 707, 725, 851, 855, 857, 863, 864, 897, 899, 1366  
 Рейн 951 и сл.  
 Рейоланда 308  
 Ретен 49  
 10-Ретенол 498  
 4-Рибитиламино-5-бензолазо-*o*-ксилол 893  
 Рибофлавин 107, 893  
 Ровноты крашения определение 1535—37  
 Родопсин 364  
 Роккал 87  
 Ронгалит 340, 1210, 1242  
 Ротлерин 489  
 Ртуль-дигромфлуоресцен 857  
 Рубазоновая кислота 794  
 Руберитриновая кислота, глюкозид 936  
 Рубиадин 951  
 метиловый эфир 951  
 Рутин 849  
 Руфигалловая кислота (Руфигаллол) 945  
 Салигенин 1377  
 I-Салициламиноантрахинон 1012  
 Салицилиденанилин 624  
 Салициловая кислота 33, 173, 215, 239, 490, 505, 521, 532, 567, 570—572, 576, 577, 579, 587—591, 604, 606, 615, 618, 622, 636, 637, 641, 643, 647, 649, 654, 662, 663, 669, 674, 677, 683, 684, 686, 693, 697, 702, 705, 714, 718, 836, 837, 839, 847, 950, 962, 975  
 амид 837  
 5-сульфонилхлорид 929  
 Салициловый альдегид 163, 164, 850, 1381  
 Сандофикс 679  
 Сантал 849  
 Сапамин 679  
 Сапонин 279  
 Саран 311  
 Саркозин 249, 271, 272, 789  
 Сафранол 1228  
 Сахарин 72 и сл.  
 Свет  
 влияние алкильных групп на поглощение 397—399  
 избирательное поглощение 360—367  
 излучение и поглощение 357 и сл.  
 измерение поглощения 361—364  
 поглощение света и геометрия молекул 410  
 разрушающее действие на целлюлозу 988, 997, 1000—3, 1140, 1403—17  
 Светопрочность  
 азонных красителей 767  
 азокрасителей 1395 и сл.  
 нитрокрасителей 1395  
 основных красителей 1398 и сл.  
 пигментов 1402 и сл.  
 пиразолоновых красителей 689  
 производных антрахинона 1401 и сл.  
 прямых красителей 675  
 сернистых красителей 1402; см. также Прочность к свету  
 σ- и π-Связи 384  
 Селеназолантрон 1139  
 Селенодиоксид 1174  
 Семидины и семидиновая перегруппировка 153  
 Семидиноны 109, 269, 997, 938, 1073, 1375, 1425—28  
 Сенсibilизация и сенсibilизаторы 19, 23, 856, 1305—56, 1374; см. также Фотосенсibilизаторы  
 Серацета 298  
 «Серебристая соль» 79, 192, 916, 937, 965, 1210  
 Серизин 305  
 Серин 307, 1476 и сл.  
 Сетамол W. S. 1003  
 Синтез  
 Бернсена 908, 910  
 индиго по Байеру 1156  
 Таубера 66  
 Система  
 Ловибонда 373  
 Мюнзеля 370—372, 1384  
 Ситцепечатание 1167, 1169, 1190, 1192  
 антрахионовыми кубовыми красителями 1005—7  
 индигозолями 1209 и сл.  
 Скатола 47, 56  
 Смачивание и набухание волокна в слабительных средствах 841 и сл.  
 процессе крашения 1431  
 Смачивающие и моющие вещества 78, 763, 764, 768, 1448 и сл.

- Солеобразующие группы 393  
 Соли Вурстера 109  
 Солидоген BSE 655, 679 и сл.  
 «Солунафтолы» 764  
 Сольвент-нафта 49—51, 53, 58 и сл.  
 Сольвеол 56  
 Соль 200 и сл.  
 G 200 и сл.  
 R 200, 201, 263, 280, 707, 837  
 солюционная B 341, 994  
 Шеффера (щелочное плавление) 202  
 Сопряжение 379, 385—392  
 Соранюдиол 951  
 Сорбиновая кислота, ангидрид 1330  
 Сочетание; см. Азосочетание  
 Спектрофотометр  
 Гарди 1523, 1534  
 Спеккера 752  
 Спектрофотометрия 360—364, 1532  
 Спектры поглощения  
 ароматических гетероциклов 440—442  
 влияние заместителей в изокрасителях 512, 516  
 интерпретация 379—382  
 квази-классические методы расчета 425—428  
 углеводородов 437—440; см. также Цианиновые и другие красители  
 Спермацетовое масло 765  
 Спинулозин 915  
 Способ Алуна 281  
 Среднее масло 50, 51, 53  
 Сродство красителей к шерсти 1450, 1476—83  
 Стабилизация колец лобавочной двойной связью 431—435  
 Стабильные лейкосоединения, эфиры жирных кислот 1207  
 Стабильные формы диазосоединений (см. также Стойкие диазосоли) 25, 270—276, 741, 742, 752, 758  
 Стандартные источники освещения 359—361  
 м-Стеариламинодизтиланилин 739  
 Стеклообразные волокна 312  
 Степень  
 агрегации прямых красителей 1441—42, 1444  
 чистоты продажных красителей 1430  
 Стерилсульфаниловая кислота 1449  
 Стерические факторы, сопряжение и цвет 423, 1465  
 Стибаниловая кислота 553  
 Стильбен 1362, 1465, 1469  
 Стирол 43, 45, 831  
 Стифниновая кислота 145  
 Стойкие диазосоли 25, 130, 264—269, 752—760, 762, 767  
 Строение красителей и светопрочность 1394—1402  
 Сублимация 50  
 Субстантивность 318, 568—570, 769—776, 1208—9, 1429—83  
 Сульфазон 485  
 4-Сульфамидофталеваая кислота 1298  
 Сульфаниламид 924  
 Сульфаниловая кислота 20, 33, 70, 204, 205, 214, 257, 258, 467, 471, 505, 514, 516, 524, 529, 530, 535—537, 539, 554, 556, 558—561, 565, 590, 598, 643, 644, 646, 649, 671, 673, 678, 683, 684, 686, 691, 692, 695, 718—720, 875, 1383  
 Сульфатирование 1198, 1205  
 агенты 1199  
 Сульфаты диазоны 265  
 Сульфетрон 239  
 Сульфоновые кислоты 238 и сл.  
 Сульфирование 21, 68, 69—81, 90, 100, 205, 707  
 алizarина 22  
 α-аминоантрахинона 116 и сл.  
*o*- и *n*-анизидина 207  
 антрахинона 69, 70, 78—81  
 бензидина 157  
 бензола 71 и сл.  
 дифениламина 126  
 индиго 1165  
 нафталина 73—78  
 α-нафтола 196—199  
 β-нафтола 199—201  
 нитробензола 204  
*o*-нитротолуола 208  
*n*-фенетидина 207  
 хлорантрахинонов 81  
*n*-хлорнитробензола 207  
 Сульфитцеллюлоза 238  
 4-Сульфокантрилиновая кислота 176, 271, 606, 700, 789  
*n*-Сульфобензальдегид 812  
*n*-Сульфобензилэтиланилин 910  
 4-*m*-Сульфобензоил-2-аминофенол 600  
 3-Сульфобензоилхлорид 792  
 Сульфобензойная кислота 268, 1195  
*o*-Сульфобензойный ангидрид 842, 1207  
*n*-Сульфобензолазо-β-нафтол 628  
 1-*n*-Сульфобензолазо-2-*N*-фенил-аминонафталин 1396  
 Сульфобетанин 1206  
*N*-Сульфогуанилмочевина 272  
 6-Сульфо-2,8-диокснафталин-3-карбоновая кислота 703  
 4-Сульфодифениламин 126

Сульфокислоты  
антрахинона 78—80  
S-бензилтиуроиневые соли 82  
нафталина 73—75  
характеристика 81—83  
Сульфоксит 340  
5-Сульфо-N-метилантрахиноловая кислота 176, 789  
o-Сульфометилфенилтаурин 832  
7-Сульфо-1-окси-2-нафтойная кислота 839  
Сульфорицинооленовая кислота 727  
Сульфосалициловые кислоты 216, 604, 679  
Сульфо-*o*-толил-1-амино-2-бензол-сульфонат 563  
5-Сульфотримеллитовая кислота 174  
1-*l*-Сульфобензил-5-пиразолол-3-карбонная кислота 711  
 $\beta$ -Сульфо- $\alpha$ -фенилэтил-*o*-толуидин 831  
4-Сульфоталевая кислота  
2-Сульфохинизарин 944  
Сульфохлоруксусная кислота 738  
1-Сульфозтиламино-7-нафтол 530  
5-Сульфозтилантрахиноловая кислота 789  
 $\beta$ -Сульфозтилбензол 832  
 $\beta$ -Сульфозтил-*o*-толуидин 839

Тамол NNO 78, 1382  
Тамол-раствор 1075  
Танинол BMN 326  
Танинган 238  
Танин 19, 992, 1389  
Таурин и производные 247, 530, 738, 831, 900  
Текстильные волокна 294—315  
идентификация 312—315  
Телефоровая кислота 915  
Телочистин 951  
Теория  
восприятия цвета трехцветная 365 и сл.  
Джильберга-Райдла 1479—1481  
Дильтея и Вицингера 377  
Люиса-Кальвина 425 и сл.  
мембранного равновесия Доннана 1444  
поверхностного потенциала 1445  
свободных радикалов 261 и сл.  
хиноидная 375—377  
Штиглица 378  
электростатическая, влияния соли при прямом крашении 1444  
Теплота крашения целлюлозы 1447 и сл.

Терефталевая кислота 52, 87, 172, 557, 1012, 1013, 276  
хлорангидрид (терефталонхлорид) 172, 183, 748, 826  
Терефталевый альдегид 826, 1082, 1381  
Терефталонил-бис-*c*5-амино-5'-бензоил-амино-1,1'-диантримид) 1041  
Терефталонил-бис-уксусная кислота, арилаты 743, 749  
этиловый эфир 747  
Терилен 312  
Терфенил 1465  
Тетраалкиламниодифенилметан 819  
Тетраалкилтиомочевина 1302  
Тетраалкилтиуроний (или -изотиуроний) 1301  
1,4,5,8-Тетрааминоантрахион 118, 920, 921, 923, 933, 1499 и сл.  
Тетрааминоантрахионы 933  
Тетрааминодитолдифенилметан 869 и сл.  
Тетрааминофталоцианин меди 1300, 1304  
Тетрааминофталоцианины 800, 1299 и сл.  
тетрадиазонные соли 1474  
Тетраарилдипиirroазаметины 1372  
Тетраарилдипиirroметины 1372  
Тетраацильсвинец 915  
Тетрабензодегидропорфиразин 1279  
Тетрабензоиллейкондирубин 1169  
Тетрабензилпирен 1129  
Тетрабензолпорфиразин 1279  
Тетрабензотетраазодегидропорфин 1279 и сл.  
Тетрабензотетраазопорфин 1279  
Тетраброминдиго 1507  
5,7,5',7'-Тетраброминдиго 1167, 1198, 1202, 1450  
Тетрабром-*l*-крезолсульфоталенин 843  
Тетрабром-метиленовый фиолетовый 1250  
Тетрабромпирантрон 1108  
Тетрабромфенолсульфоталенин 843  
Тетрагидро-2-бензоилбензойная кислота, производные 194 и сл.  
1',2',3',4'-Тетрагидро-1,2-бензпирен 1497  
Тетрагидрондантрон, тетрасернокислый эфир 1076  
Тетрагидронафталин (тетралин) 46, 54, 113, 1414  
нитрование 97  
сульфирование 142  
*ar*-Тетрагидронафталин-2-сульфокислота 142

*ac*-Тетрагидро- $\beta$ -нафтиламин (1,2,3,4-тетрагидро-2-нафтиламин) 113, 958  
*ar*-Тетрагидро- $\alpha$ -нафтиламин 112, 113  
*ac*-Тетрагидро- $\beta$ -нафтол (*ac*- $\beta$ -тетралол) 142  
*ar*-Тетрагидро- $\alpha$ -нафтол 142  
*ar*-Тетрагидро-2-окси-3-нафтойная кислота 178  
Тетрагидрофенантролины 735  
 $\alpha$ - и  $\beta$ -Тетрагидрофлавантрон 1133  
1,2,3,4-Тетрагидрофлуорантен 48, 59  
Тетрагидрофуран 309  
Тетрагидрофурфуриловый спирт 241  
Тетрагидрофуриламид 241  
Тетрагидрохинизарин, диметилловый эфир 985  
Тетрагидрохинолин и производные 730, 732, 734, 1331  
Тетрагидрохинолиналкролеин 1331  
1,2,3,4-Тетразол-5-азо- $\beta$ -нафтол 254  
Тетраодифенолфталенин 842  
Тетраодифталевый ангидрид 171  
Тетракарбонианы 1317, 1331  
1,4,5,8-Тетракис-(1-антрахинонил-амино)антрахион 33  
1,4,5,8-Тетракисметиламиноантрахион 923  
Тетралин, см. Тетрагидронафталин  
 $\beta$ -Тетралол 607; см. также Арил- $\beta$ -тетралол  
 $\beta$ -Тетралолкарбокис- $\beta$ -нафтиламид 786  
Тетрамеркаптофталоцианин мелк 1303  
2,3,6,7-Тетраметилантрацен 48  
Тетраметилбензолы 46  
Тетраметилдиаминобензофенон 164 и сл.  
Тетраметилдиаминодифенилметан 164 и сл.  
Тетраметилдифенол 48  
1,2,3,9-Тетраметилдигидрондиол 1373  
Тетраметилпентамин 996  
2,3,4,5-Тетраметилпиридин 46  
*o*-Тетраметилпурпурогаллин 1367  
Тетраметилтиомочевина 586  
Тетраметилтиофен 45  
2,3,5,6-Тетраметилфенол 47  
1,14,16,17-Тетраметоксидибензантрон 1114  
2,2',4,4'-Тетранитродифениламин 1498  
Тетранитрокарбазол 57, 1259  
1,2,5,6-Тетраоксидантрахион 947  
1,2,5,8-Тетраоксидантрахион 134, 973  
1,4,5,8-Тетраоксидантрахион 944, 947, 1499  
производные 926

15,16,17,18-Тетраоксидибензантрон 1114  
Тетраокси-2-метилантрахиноны 952  
1,4,5,8-Тетраоксинафталин 913  
1,3,5,8-Тетраоксис-6- и 7-оксиметилантрахион 952  
Тетрапиразинопорфиразин 1284  
Тетрапиридилфталоцианины 1299 и сл.  
Тетрапиридинопорфиразин 1284  
Тетра-4-сульфо-фталоцианин меди 1296  
Тетрапионафтенпорфиразины 1284  
Тетрапиофенпорфиразины 1284  
Тетрапиониано-фталоцианин меди 1304  
2,2',4,4'-Тетрафенилазидипиirroметин 1371  
1,4,5,8- и 1,4,9,10-Тетрафенилантрацен 424  
Тетрафенилгидразин 1427  
Тетрафенилфталоцианин меди 1291  
Тетрафенилфталоцианин-тетракарбонная кислота 1298  
Тетрахлор-*o*-аминофенол 213  
1,2,3,4-Тетрахлорантрахион 193  
1,4,5,8-Тетрахлорантрахион 193, 1024  
1,3,9,10-Тетрахлорантрацен 1268  
2,5,2',5'-Тетрахлорбензофенон 168  
Тетрахлорвиолантрон 1105  
5,7,5',7'-Тетрахлордегидрондиго 1166  
1,3,5,7- и 1,3,6,8-Тетрахлор-2,6- и 2,7-диаминоантрахион 1275  
Тетрахлордибензантрон 38  
6,6',7,7'-Тетрахлориндантрон 1079  
 $\omega, \omega', \omega''$ -Тетрахлор-*n*-ксилол 826  
Тетрахлорметилфталоцианин меди 1301  
3,5,8,10-Тетрахлорпирен-1,6-хинон 1086, 1235  
Тетрахлорпирены 59, 1086  
 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Тетрахлорпропилен 1100  
Тетрахлортетрабромфлуоресцеин 858  
Тетрахлорфенол 185  
Тетрахлорфлуоран 862  
Тетрахлорфталевый ангидрид 89, 171, 193, 858, 1294  
Тетрахлорэтан 1047  
3,3',4,4'-Тетрацианобензофенон 1297  
Тетраэтилдиаминобензофенон 164  
Тетраэтиленгликолевый эфир 933  
Тетраэтиленпентамин 1507  
Тиадкарбонианы 1330, 1332  
1,4-Тиазин 906  
Тиазиноцианины 1338  
Тиазол, производные 1276  
Тиазолин 1318 и сл.  
Тиазоны 1228, 1261, 1264 и сл.  
структура 1254

- Тиокарбощанины 1317, 1320, 1321, 1327  
азалпроизводные 1354  
глутакональдегидный метод получения 1331
- Тиамин 492
- Тиантрен(ы) 1266 и сл., 1270  
дибромпроизводные 1043  
производные 1020
- Тиапентакарбощанин 1329
- Тианолькарбощанины 1317, 1328
- Тиатетракарбощанин 1329
- Тиацинины 1329
- Тимол 137
- Тимолсульфохталенин 843
- Тиоамиды 1303
- Тиоанилин 159, 510, 797
- 2-Тиобензотиазол 1303
- Тиогликолевая кислота 215, 983  
производные 1256
- Тиогликолевые кислоты 993
- $\beta$ -Тиодигликоль 245, 992
- Тиодигликольимид 906
- Тиодифениламин 126, 906, 909, 1253  
производные 1244, 1245, 1251
- Тионзатин 1170, 1172—74, 1187
- Тионзатин-2-анил 1172 и сл.
- Тионзатин- $\alpha$ -(*l*-диметиламино)-анил 1174
- Тионидиго-7,7'-дикарбоновая кислота 1187
- Тионидоксил 1151, 1172—74, 1177, 1179, 1181, 1189, 1191, 1195, 1344  
антраценовые и антрахиноновые аналоги 1179  
*l*-диметиламиноанил 1184 и сл.  
окисление 1181  
производные 1174—77, 1184, 1188  
реакционноспособные производные 1186
- Тионидоксилат натрия 1181
- Тионидоксильная кислота 1181
- Тиокарбанилид 1171
- Тиокарбонил-*I*-кислота 557
- Тиоксантен 1270
- Тиоксантон 1020, 1035
- Тиоксантоны 1067
- Тиоксен 45
- Тиолав 309
- Тиоморфолин 529
- Тиомочевина 281, 1210, 1220, 1302, 1389
- Тионафтен 43, 46, 1150—52  
2,2'-производные 1150  
2,3'-производные 1150, 1151, 1173
- Тионафтениндол-индиго 1187
- 2-Тионафтен-3'-индол-индиго 1151
- Тионафтен-2,3-хинон 1172, 1195  
*l*-диметиламиноанил 1186; см. также Тионзатин
- Тионафтенхинонанилы 1173 и сл.
- Тионафтенхиноны 1195
- Тионафтол 1173
- Тионол 909
- Тиосалициловая кислота 1180
- Тиосемикарбазоны 1392
- Тиосульфирование 907
- Тиосульфокислоты 1249 и сл.
- Тиотолел 45
- Тиофен 45, 52, 63, 1172
- 1,9-Тиофенантрон-3-карбоновая кислота 1020
- Тиофенол(ы) 45, 135, 240, 259, 1175, 1294, 1297
- Тиоформамид 1313
- Тиоформанилид 1313
- Тиофосген 656
- Тиофтальимидин 1380
- Тиоцианариламины 1220
- Тиоцианофталоцианины 1303
- Тирозин 307, 488, 1476
- Титаноксалат калия 870
- Токоферолы 492
- Токсичность ароматических аминов 118, 119, 155
- o*-Толуидин 33, 93, 155, 156, 511, 531, 568, 569, 572, 574—576, 641, 643, 649, 650, 652, 669, 687, 755, 773, 801, 1249, 1444, 1456
- m*-Толуидин 157, 544, 580, 581, 612, 697, 698, 773, 1249, 1456
- l*-Толуидин-3,3'-дихлор-6,6'-дисульфокислота 581
- o*-Толуидин-6,6'-дисульфокислота 157, 579, 582
- 4-(*o*-Толуилазо)-*o*-толуидин 33
- l*-Толуиламиноазотолуол 790
- Толуилмеркаптан 46
- l*-Толуил- $\alpha$ -нафтиламин 834
- l*-Толуил- $\beta$ -нафтиламин 514
- 4-*l*-Толуилоксанцетамидо-2,5-диметоксанилин 753
- N*-Толуил-пери-кислота 222, 563 и сл.
- o*-Толуилгаурин 838
- o*-Толуидин 46, 105, 106, 122, 125, 133, 160, 206, 258, 276, 505, 507, 535, 539, 543, 546, 555, 557, 558, 560, 561, 646, 666, 744, 819, 820, 827, 828, 831, 862, 877, 890, 910, 1182, 1223, 1225, 1231, 1262
- m*-Толуидин 46, 86, 93, 102, 106, 120, 121, 136, 206, 258, 539, 544, 546, 585, 615, 646, 649, 653—655, 667, 718, 719, 828, 1081, 1382
- l*-Толуидин 21, 46, 86, 105, 106, 128, 149, 206, 258, 276, 468, 505, 510,

- 539, 543, 700, 706, 707, 744, 790, 803, 819, 869, 944, 958—960, 972, 973, 977, 978, 1359 и сл.
- o*-Толуидиндисульфокислота 692
- 1-*l*-Толуидино-4-метиламиноантрахинон 978
- 1-*l*-Толуидино-4-оксантрахинон 944, 972
- l*-Толуидин-2-сульфанилид 237, 540
- o*-Толуидин-4-сульфодиметиламид 790
- o*-Толуидин-5-сульфокислота 206, 539, 557, 612, 700
- m*-Толуидин-6-сульфокислота 206, 543
- l*-Толуидин-2-сульфокислота 206, 540, 959  
диалкиламид 967
- l*-Толуидин-3-сульфокислота 206, 543, 544, 666, 959
- Толуидины 93, 1225
- o*-(*l*-Толуил)-бензойная кислота 33, 190 и сл.
- Толуилбензопирен 1093
- m*-Толуилендиамин 33, 109, 538, 577, 583, 643, 649, 866, 869, 875, 1221, 1223, 1224, 1227, 1228, 1237, 1238, 1249, 1256  
формилпроизводные 1222  
осернение 1226
- l*-Толуилендиамин 111, 877, 886
- 2,6-Толуилендиамин-4-сульфокислота 649
- m*-Толуилендиамин-5-сульфокислота 643
- o*-Толуиловая кислота 47, 235
- l*-Толуиловая кислота 172, 815
- o* и *l*-Толуилнитрилы 259
- Толуол 34, 41—45, 49, 51, 52, 60—63, 65, 66, 68, 69, 72, 73, 83, 90, 107, 167, 172, 193, 206, 964, 1058  
нитрование 89, 92—94  
хлорирование 85—87
- 2,6-Толуолдиамин 1225
- 2,4-Толуолдисульфокислота 72, 162
- Толуолсульфамиды 72, 73, 101, 115, 117, 1012, 1053, 1293
- o*-Толуолсульфокислота 72, 162
- l*-Толуолсульфокислота 72, 772  
*n*-бутиловый эфир 73  
метилловый эфир 72, 73, см. также Метил-*l*-толуолсульфонат  
этиловый эфир 1327, 1351
- N*-*l*-Толуолсульфонил-*N*-кислота 227, 525, 527, 546
- Толуолсульфохлориды 72, 73, 119, 548, 563, 572, 580, 581, 597, 698, 903
- Толуол-*l*-тиол 1303
- Треонин 1476
- 1,3,5-Триазин, производные 510, 521, 657—664
- 1,4,5-Триамино-8-*n*-аминоанилиноантрахинон 933
- Триаминоантрахиноны 118, 923, 1499 и сл.
- 1,4,5-Триамино-8-антрахинониилглицин 926
- Триаминоантрахиноны 118, 993
- 2,4,6-Триаминобензойная кислота 140
- Триаминодантримиды 969
- 2,2',4',4'-Триаминодифенил-4-сульфокислота 161
- l*-Триаминодифенилтолилкарбинол 19
- 1,4,5-Триамино-8-оксантрахинон 927
- Триаминопропан 621
- l*-Триаминотрифенилкарбинол 19
- 2,4,5-Три- $\beta$ -антрахинониил-1,3-оксатол 1272
- Триантримиды 1023, 1026, 1031, 1032, 1038
- Триарилметилгалонидные соединения 1493
- 1,2,4- и 1,4,5-Трибензоламиноантрахинон 1421
- 1,4,5-Трибензоламино-8-оксантрахинон 1016
- Триброманилин 104
- Трибромбензол 105
- 5,7,5-Триброминдиго 1167
- Трибромпирантрол 1409
- 3,4,5-Тригалондоанилины 966
- Трикарбощанин 1506
- Тримезиновая кислота, хлорингидрид 1014
- Триметиламин 248, 586, 1205
- 2,3,6-Триметилантрацен 48
- Триметилбензолы 45, 53
- Триметиленгликоль 930
- 1,3,3-Триметилндоленин, производные 1506
- 2,3,3-Триметилндоленин  
нодэтиллат 1341  
метилсульфат 1334
- 1,3,3-Триметил-2-метилндолениндол 1373
- Триметилнафталины 47, 48, 56
- Триметилпиридины 45
- Триметилтиофен 45
- Триметилфенолы 46, 47
- 1,3,3-Триметил-2-формальметилндолениндол 1373
- 2,4,6-Триметилхинолин 48
- Триметилцетиламмоний бромистый 1007
- 3,4,5-Триметоксифталевоый ангидрид 1367
- Тринитрация 89
- 2,4,6-Тринитроанизол 1498

2,4,6-Тринитроанилин 253, 463  
 Тринитробензойная кислота 92, 140  
 1,3,5-Тринитробензол 92, 150, 1465, 1493, 1498  
 Тринитро-четв. бутил-*m*-ксилол 94  
 Тринитродекациклен 1226  
 2,2',4-Тринитродифениламин 1498  
 2,4,6-Тринитро-*m*-крезол 1498  
 2,4,6-Тринитро-*m*-ксилол 64, 1498  
 1,3,8-Тринитронафталин 1498  
 2,4,6-Тринитрорезорцин 145, 1498  
 2,4,6-Тринитротолуол 92, 140, 1498  
 2,4,6-Тринитрофенетол 1498  
 2,4,6-Тринитрофенилметилнитрамин 1498  
 2,4,6-Тринитрофенилэтилнитрамин 1498  
 2,4,6-Тринитрофенол 1237, 1498  
 Триоксантахиноны 351, 936, 944, 945  
 1,4,5-Триоксантахинон 973  
 производные 926  
 Триоксиптилфуксин 845  
 15,16,17-Триоксидибензантрон 1114  
 Триокси-метилантахиноны 951—953, 1506  
 5,7,3'-Триокси-4-метоксилавонон, 7-рутинозид 849  
 1,4,5-Триоксинафталин 916  
 2,4,5-Триокситолуол 1367  
 1,4,7-Триоксифенантрахинон-6-карбоновая кислота, производное 915  
 Трипанодидные препараты 659  
 Триптафлавин 866  
 Триптофан 1153  
 Трис-*N*-метоксиметилмеламин 680  
 2,4,6-Трис-(4'-окси)-нафтил-1,3,5-триазин 659 и сл.  
 Тритил хлористый 810  
 Тритиокарбонат 1266  
 Тритиоортомуравьиная кислота, эфиры 1324  
 Тритиспорин 952  
 Трифениламин 1427  
 Трифенилен 49  
 Трифенилкарбинол 808  
 Трифенилметан 161, 808—810, 840  
 производные 851, 1493  
 Трифенилметилхлорид 810  
 Трифенилтетразолий, хлорид 481  
 Трифталойлбензол 1358  
*m*-Трифторметилбензоилфторид 88  
*o*-Трифторметилдифторхлорметилбензол 88  
 3,4,5-Трихлор-2-аминофенол 598  
 3,4,6-Трихлор-2-аминофенол 213  
 2,4,5-Трихлоранилин 105, 802, 1056  
 2,3,6-Трихлоранилин-5-сульфокислота 610

2,3,6-Трихлорантрахинон 193  
 2,9,10-Трихлорантрацен 1268  
 2,6,11- и 2,8,11-Трихлорбензантрон 1100  
 Трихлорбензилфенолсульфокислота 1341  
 Трихлорбензол 33, 84, 105  
 1,2,3-Трихлорбензол 85, 1174 и сл.  
 1,2,4-Трихлорбензол 85, 96  
 2,3,4-Трихлорбензолсульфохлорид 1175  
 Трихлордегидрониндог 1166  
 2,4,5-Трихлорметанильная кислота 701  
*m*-Трихлорметилбензоилхлорид 88  
 Трихлорметиленовый фиолетовый 1266  
 1,2,4-Трихлор-7-метилфенотиазон 1266 и сл.  
 2,4,5-Трихлорнитробензол 96, 148  
 Трихлорпирены 59, 1086  
 5,6,7-Трихлортриоксидоксил 1174, 1175, 1177  
 2,3,4-Трихлортрифенол 1175  
 Трихлортолухинон 1264  
 5,7,6'-Трихлор-4,6,4'-триметилтриониндог 1409  
 Трихлоруксусная кислота 1298  
 Трихлор-*l*-фенилендиамин 252  
 2,3,4-Трихлорфенилтриглицолевая кислота 1175  
 2,3,4- и 2,4,6-Трихлорфенол 185  
 Трихлорэтилен 248, 1160, 1489  
 Триэаноламин 680, 749, 935, 1203, 1287  
 моноолеат 844, 1290  
 соли сернистых эфиров 1206  
 Триэанолеин, сульфат 766  
 Тяжелое масло 50, 51, 53, 56  
 Удаление красителя с окрашенного материала 345, 346, 1007, 1430  
 Уксусная кислота 241, 243, 244, 685, 911, 1302  
 Уксусный ангидрид 243, 244, 847, 866, 1174, 1200, 1432  
 Умягчители 1450  
 Упрочнение на волокне окрасок прямыми красителями 665—687  
 Уравнение Джильберта-Райделя 1479  
 Склера 442  
 Уретаны 1376  
 Уровень энергии и спектр поглощения молекул 382 и сл.  
 Урсолы 1366  
 Фагопирин 1125  
 Файберглас 312  
 Фактор видимости 365

Федометр 1385  
 Феназин 441, 874  
 Фенантратназол 1322  
 Фенантрахинон 1194  
 Фенантрен 43, 48, 49, 57, 58, 381, 1042, 1090, 1269, 1496  
 Фенантрен-9-карбоновая кислота 259  
 Фенантренхинон 58, 109, 187, 195, 196, 880  
 Фенантридин 48  
 Фенантридон 49, 1122  
 4,5-Фенантриленметан 48  
 10-Фенантрол 498  
*o*-Фенетидин 147, 258  
*l*-Фенетидин 147, 207, 505, 511, 553, 744, 748, 825, 828, 835, 862, 888, 1176  
*l*-Фенетидин-2-сульфокислота 544  
*l*-Фенетидин-3-сульфокислота 207, 543, 1182  
*l*-Фенилазобензойная кислота, эфиры 1505  
 3-Фенилазо-2,6-диаминопиридин 355  
 Фенилазо-*l*-крезол 626  
 Фенилазо- $\beta$ -нафтол 627  
 $\alpha$ -Фенил-*o*-аминокоричная кислота 259  
 1-Фениламино-7-нафтол-3-сульфокислота 595  
*o*-Фениланилин 67  
*N*-Фенилантрахиноновая кислота 176  
 9-Фенил-антрацен 424  
 Фенилацетилхлорид 1169  
 3-Фенилбензантрон 1100  
 6-Фенилбензантрон 1101  
 Фенилбензилдиметиламмоний хлористый 1007  
 дисульфокислота 1165  
 2- и 3-Фенилбензо- $\gamma$ -пиррины, производные 847  
 Фенилбензотиазолы 797  
 2-Фенил-1,4-бензохинон 184  
 Фенилгидразин 69, 181, 187, 494, 689, 694, 703, 980, 1413  
 Фенилгидразин-сульфокислоты 689—690  
 Фенилгидроксиламин 151 и сл.  
 Фенилглицин 22, 33, 69, 992, 1160—62, 1164  
 Фенилглицин-*o*-карбоновая кислота 22, 1160 и сл.  
 Фенилгуанидин-*l*-сульфокислота 1210  
 Фенилдiazоний нитрат 144, 254  
 фтороборат 259  
 хлорид 254, 696  
*o*-Фенил-*N,N*-диметиламино-(*o*-диметиламинодифенил) 840  
 Фенилдиэаноламин 125, 728  
*o*-Фенилендиамин 108, 109, 260, 466, 812, 816, 892, 912, 1357, 1362 и сл.  
*m*-Фенилендиамин 20, 21, 33, 92, 109, 263, 464—468, 502, 505, 508, 513, 518—520, 526, 530, 531, 538, 553, 554, 559, 562, 567, 569, 572, 576, 579, 582, 583, 594, 598, 641, 643, 649—652, 666, 668, 671, 673—675, 677, 678, 686, 707, 725, 865, 870, 1222, 1225  
*l*-Фенилендиамин 109, 110, 127, 158, 209, 252, 256, 258, 276, 454, 463, 464, 466, 505, 508, 520, 526, 576, 651, 652, 667, 675, 717, 720, 812, 816, 873, 876, 877, 886, 889, 896, 906, 927, 1213, 1224, 1225, 1243, 1244, 1273, 1276, 1366, 1449, 1529  
 диазотирование 256  
 производные 812, 966  
*m*-Фенилендиамин-4,6-дисульфокислота 652  
*m*-Фенилендиамин-4-сульфокислота 594, 595, 606, 612, 673  
*l*-Фенилендиаминсульфокислота 206, 547, 563, 577, 905  
*N*-Фенилэтилолы 1324  
 Фенилпиперидинформы 1394  
 Фенил-кетон 1100  
*N*-Фенил- $\gamma$ -кислота 233, 541, 548, 550, 611, 645, 686, 712, 718, 1227  
*N*-Фенил-*J*-кислота 231, 477, 561, 562, 575, 577, 595, 613, 615, 618, 644, 682, 683, 1227  
 9-Фенилксантен, производные 851, 853  
 1-Фенил-3-метил-5-аминопирозол 703  
 1-Фенил-3-метил-4-амино-5-пиразолон 705, 795  
 3-Фенил-2-метилбензотиазолий нодистый 1324  
 2-Фенил-*N*-метилндол-3-карбоновая кислота 835 и сл.  
 Фенилметил- $\alpha$ -нафтиламин 825  
 1-Фенил-3-метил-5-пиразолон 33, 505, 529, 542, 577, 581, 603, 606, 609, 632, 666, 670—672, 685, 694—697, 699—703, 714, 717, 731, 798, 800, 838, 1286, 1345, 1350  
 производные 694—704  
 сульфокислота 694, 695, 697—704, 710, 1372  
 1-Фенил-5-метил-3-пиразолон 695  
 2-Фенилнафталин 48  
 Фенил- $\alpha$ -нафтиламин 102, 127, 825  
 Фенил- $\beta$ -нафтиламин 102, 112, 128  
 Фенилнафтофеназин, производные 879, 881  
 Фенил-4-оксн-1-нафтилкетон 165

- Фенил-пери кислота 222, 505, 545, 563, 564, 726, 1233, 1396, 1504  
 1-Фенил-5-пиразолон-3-карбоновая кислота и ее производные 690—693, 696  
 Фенилтиогликолевая кислота 1174  
 9-Фенил-1,2,4-трихлор-3(10)-фенотиазон 1226  
 Фенилуретаны 1223  
 Фенилфеназоний хлористый 879  
 производные 876  
 1-Фенил-4-фенил-азо-5-пиразолон 285  
 о- и л-Фенилфенол 47, 48  
 6- и 8-Фенилхинолыдины 1370  
 β-Фенилэтиловый спирт 246  
 β-Фенилэтилфталимид 1146  
 β-Фенилэтилхлорид 246  
 Феноксазин 871, 896  
 Феноксетол 246  
 1-(2'-фенокси)-анилиноантрахинон-2-карбоновая кислота 1056  
 4-Феноксиацетамидо-2,5-диэтокспанилин 266  
 1-Феноксифенил-3-метил-5-пиразолон 701  
 1-Феноксифенил-3-фенил-5-пиразолон 701  
 Фенокстин, производные 1020  
 Фенол 17, 19, 20, 33, 42, 44, 45, 49, 54—56, 60, 62, 64, 72, 83, 90, 102, 104, 133, 134—136, 150, 173, 210, 214, 238, 380, 389, 449, 505, 521, 563, 571, 572, 578, 580, 581, 642, 643, 714, 720, 721, 836, 840, 842, 848, 932, 952, 974, 1215, 1218, 1232, 1260, 1262—63, 1374, 1510  
 производство по Рашигу 133  
 хлорирование 185  
 Фенол-2,4-дисульфокислота 90  
 Фенол-о-сульфокислота 210  
 Фенол-м-сульфокислота 205, 572  
 Фенол-п-сульфокислота 210  
 Фенолсульфотален 843  
 Фенолтетрабромфталейн-дисульфидат 842  
 Фенолтетраподфталейн 842  
 Фенолфталейн желтый 841 и сл.  
 Фенолфталейновый плав 840  
 Фенольное масло 56  
 Фенолы 20, 42—44, 51, 53, 54, 56, 60, 61, 65, 83, 1215  
 Феносафранин(ы) 1228  
 «Феносольван»-процесс 54  
 Фенотиазин 126, 871, 906  
 Фибрамин 308  
 Фибронин 305—307, 488, 1476  
 Фибролан 309  
 Фиксанол 679, 767, 1296, 1449 и сл.  
 «Фиолетовая» кислота 198  
 Флаванол, глюкозиды, 1513  
 Флавонолы 848 и сл.  
 Флаваноны 849  
 Флавантрингидрат 1134  
 Флавантринол 1134  
 Флавантрон 22, 990, 1068—69, 1074, 1079, 1090, 1133—36, 1406, 1409, 1412, 1415, 1422, 1426  
 восстановление 1133 и сл.  
 дибромсоединение 1135  
 получение 1135 и сл.  
 Флавиндин 1162  
 Флавонал 1148  
 Флавоны 847—849  
 Флавопурпурин-3-сульфокислота 956  
 Флобафен 850  
 Флорацетофенон 848  
 Флороглюцин 139, 140, 278—280  
 Флороглюциновые таннины 850  
 Флуориндены 884, 1475  
 Флуоран 840, 855  
 производные 859  
 Флуорантен 43, 48, 50, 58, 59, 1042, 1090, 1129  
 Флуорантендикарбоновая кислота 1017  
 Флуорен 43, 48—50, 56, 58, 59, 259, 1362, 1497  
 Флуоренон 259  
 Флуоресцеины 840, 851, 852, 1417  
 Флуоресцентная спектроскопия 59  
 Флуоресцентное беление 722  
 Флуоресценция 201, 852, 1428, гашение 1390 и сл.  
 красителей 1389—92  
 поляризационная 411  
 спектры 1390  
 Формальдегид 238, 242, 675—678, 680, 763, 806, 820, 836, 837, 839, 852, 865, 868, 869, 868, 919, 920, 928, 932, 1076, 1102, 1140, 1160, 1161, 1162, 1207, 1237, 1295, 1313, 1377  
 Формальдегид-бисульфит 725, 1228  
 Формальдегид-дисульфитная конденсация 919  
 Формальдегид-сульфоксилат 340, 785, 876, 1003, 1005, 1006, 1149, 1196, 1209  
 Формальный заряд 386  
 Формамид 242, 243, 1141, 1142, 1313  
 Формамидинсульфиновая кислота 346  
 Формамидоксим 1313  
 5-Формил-2,4-дифенилпиррол 1372 и сл.  
 Формозул G 335, 340, 1526 и сл.  
 Фортизан 300  
 Фосген 242, 653, 808, 1009

- Фосгенирование 93, 94, 159, 164, 166, 187, 703, 704, 822, 825  
 Фосфоресценция 1390 и сл.  
 Фосфорная кислота, фениловый эфир 1398  
 Фотоглицин 215  
 Фотоионизация 383  
 Фотолит 1388  
 Фотолюминесценция 1391  
 Фотосенсибилизаторы 19, 23, 283; см. также Сенсибилизаторы  
 Фотосенсибилизация 1388, 1413—14, 1428  
 Фототропия 727, 728, 1392—94  
 Фототропный эффект 728  
 Фотохимическая изомерия 1393  
 Фотохимические законы 1387 и сл.  
 Фотохимия диазосоединений 276  
 Фозияцин 915  
 Фракционная перегонка 50, 85, 92, 94, 96, 97  
 Фраунгоферовые линии 358  
 Фталазины 199  
 Фталамид 1285, 1289, 1292  
 Фталаминовая кислота 175, 1285  
 Фталевая кислота 52, 66, 856, 1289, 1292, 1397  
 бромирование 171  
 декарбоксилирование 167  
 производные 1330  
 сульфирование 79  
 хлорангидрид 170,  
 эфиры 170  
 Фталевый ангидрид 22, 24, 52, 54, 57, 66, 68, 89, 114, 116, 120, 167, 169—171, 175, 188—192, 840, 851, 853, 855, 858, 859, 860, 932, 943, 964, 1027, 1036, 1058, 1078, 1127, 1129, 1135, 1149, 1153, 1150, 1161, 1224, 1225, 1270, 1278, 1285, 1287, 1289, 1368  
 Фталиденуксусная кислота, хлорпроизводные, 857, 1377  
 Фталилгидразиды 1381  
 Фталилхлорид 170, 840  
 Фталимид 26, 170—172, 929, 1160, 1199, 1278, 1280, 1282, 1285  
 Фталоднитрил 1282  
 7,8-Фтаоилакридон 166  
 3-4-Фтаоил-7,8-бензакридон, 1053  
 3',4'-Фтаоил-6(4,1)-(3-бензантронил-амино)акридоны 1123  
 2,3-Фталоилбензантрон, 1102  
 Фталоилфенилсульфид, производные, 1017  
 1-Фтаоилнимидо-7-нафтол, 600  
 1,2-Фтаоилкарбазолмонокарбоновая кислота 1041  
 Фталоилпирены 1096  
 Фталоилхиноксалины 1081 и сл.  
 5,6-Фталоилхинолы 1096, 1120 и сл.  
 6,7-Фталоилхинолы 1120 и сл.  
 Фталонитрил 1278—80, 1285—87, 1289—93  
 комплексное соединение 1289  
 Фталоновая кислота 1397  
 Фталоперинон 114  
 Фталофенон 840  
 Фталоцианин 1279—84, 1286, 1287, 1304  
 железа 1279  
 кальция 1288  
 кобальта 1287, 1304  
 магния 1280, 1281, 1285, 1289  
 меди 26, 1220, 1287, 1301—3  
 — получение 1291 и сл.  
 — производные 1293—95  
 — сульфированный 1296 и сл.  
 — тетрасульфамид 1298  
 — тетрасульфохлорид 1221, 1297, 1304  
 — хлорированный 1293—95  
 — хлорметилированный 1301  
 никеля 1284, 1287  
 олова 1286, 1287, 1289  
 платины 1284  
 свинца 1286 и сл.  
 сульфокислоты 1279, 1296  
 сурьмы 1288  
 Фталоцианинсульфохлорид 1298, 1303  
 Фталоцианины 1221, 1278—1300  
 магнитная анизотропия 1282  
 металлов 1282—84, 1287—89, 1294  
 не содержащие металла 1286, 1287  
 образующиеся на волокне, 1304  
 производные, 1296—1300, 1304  
 средство к целлюлозе 1453  
 сульфированные 1297, 1475  
 хлорированные 1279  
 Фталымидоантрахиноны 929  
 Фтнокол 917  
 л-Фторбензойная кислота 259  
 Фторбензол 85, 259  
 4-Фторметилантрахилоновая кислота 1060  
 Фтортиондоксиды 1186  
 Фуксинный плав 886  
 Фуксон, производные 840  
 Фуксонимин 808 и сл.  
 Фульвен 440  
 Фумигатин 915  
 Фунгициды 138, 160, 186, 916  
 Фуран 240, 259  
 4-Фурил-2-метилтриазол 1338  
 N-2-Фурил-1-амино-7-нафтол 1376  
 Фурриены 1366

Фурфуриламинокислота 271  
 Фурфурол 240, 1227, 1331

Халконы 1393, 1452  
 Хелатная связь и соединения 621—624, 939, 940, 946  
 Хемилюминесценция 1390  
 Хемихроматография 1515  
 Хинакрин 867  
 Хинализарин 946, 947, 950  
 Хинальдин 43, 44, 47, 1306, 1312, 1318, 1368, 1371, иодалкилат 1310—1314, 1331, 1373  
 Хинальдиновая кислота, нитроэтилат 1314  
 6,6'-диэтоксипроизводное 1314  
 Хинизарин 33, 71, 129, 138, 143, 192, 920, 925, 926, 929, 943, 944, 950, 955, 957, 958, 972, 981  
 2,3-Хинизариндикарбоновая кислота 944  
 Хинизарин-2-сульфонат натрия 945  
 Хингидрон 183 и сл.  
 Хинин 18, 867  
 Хиниофон 210  
 Хиноидная теория 372—377  
 Хиноксалины 109, 195, 874, 1364  
 2-Хинолилиндандион 1368 и сл.  
 Хинолин 19, 43, 46, 49, 51, 54, 103, 441, 942, 1068, 1306, 1308, 1309, 1320, 1324, 1348, 1371, иодалкилат 1306, 1309—10, 1313  
 Хинолинкарбоновые кислоты 1019, 1162  
 α-Хинолон 730  
 п-Хинондимин 110  
 Хинонмилы 110, 215, 872—874  
 Хиноны 183—196  
 Хинофталон 1368 и сл.  
 Хинофталоны 1370  
 Хлопковое волокно 295—298, 1385, 1386, 1397, 1405, 1407, 1410, 1417, 1432, 1436, 1447, 1524  
 4-Хлорализарин 940  
 Хлоралкоксиметилтиоиндоксин 1186  
 Хлораль 658  
 Хлоральгидроксиламинный метод получения замещенных изатинов 1172  
 Хлоральциангидрин 658  
 1-Хлор-2-аминоантрахинон 117, 1048, 1130, 1276  
 1-Хлор-5-аминоантрахинон 1033  
 2-Хлор-1-аминоантрахинон 115, 1078  
 2-Хлор-3-аминоантрахинон 89, 116, 1048, 1049, 1200  
 3-Хлор-1-аминоантрахинон 798

3-Хлор-2-аминоантрахинон 193, 1078  
 3-Хлор-2-аминоантрахинон 1078  
 5-Хлор-1-аминоантрахинон 943  
 6-Хлор-1-аминоантрахинон 192, 1026 и сл.  
 5-Хлор-4-амино-1-бензамидоантрахинон 977  
 2-Хлор-5-аминобензойная кислота 169, 589  
 4-Хлор-о-аминобензойная кислота 1059  
 4-Хлор-3-аминобензотрифторид 754, 756  
 5-Хлор-2-аминобензотрифторид 754, 756  
 2-Хлор-5-аминогидрохинон, диметил-овый эфир 146  
 4-Хлор-4'-аминодифениламин-2'-сульфо-кислота 904  
 4-Хлор-2-аминодифениловый эфир 150, 208  
 4-Хлор-2-амино-дифенилоксид, 754  
 3-Хлор-4'-амино-3'-меркапто-5-метил-дифениламин 1263  
 4-Хлор-1-амино-2-метилантрахинон 960  
 6-Хлор-1-амино-7-метилантрахинон 191  
 7-Хлор-1-амино-6-метилантрахинон 191  
 6-Хлор-3-амино-4-метокситолуол 150  
 6-Хлор-1-амино-2-нафтол-4-сульфо-кислота 700  
 4-Хлораминорезорцин, диметил-овый эфир 148  
 2-Хлор-5-амино-4-сульфобензойная кислота 208, 543  
 4-Хлор-2-аминофенол 212, 593  
 6-Хлор-2-аминофенол 213  
 6-Хлор-2-аминофенол-4-сульфо-кислота 212, 612, 617, 682, 693  
 4-Хлор-2-аминофенол-5-сульфо-кислота 213  
 4-Хлор-2-аминофенол-6-сульфо-кислота 213, 594, 701  
 Хлорамин Т, 72 и сл.  
 4-Хлор-о-анизидин 148, 511, 606, 744, 754, 759  
 2-Хлор-п-анизидин 753  
 Хлоранилин 26, 184, 185, 900—906, 1227, 1228, 1247, 1251, 1258, 1263, 1264, 1277  
 о-Хлоранилин 105, 184, 543, 556, 692, 699, 754  
 м-Хлоранилин 105, 267, 546, 547, 754, 978  
 п-Хлоранилин 82, 105, 207, 258, 544, 743, 744, 749, 911, 943  
 2-Хлоранилин-2-сульфо-кислота 543

4-Хлоранилин-2-сульфо-кислота 207, 560  
 4-Хлоранилин-3-сульфо-кислота 207, 537, 543, 544, 598, 696  
 4-Хлорантрахинон 176  
 5-Хлорантрахинон 176, 651, 684, 1061  
 α-Хлорантрахинон 81, 89, 100, 114, 115, 191, 192, 1011, 1024, 1027, 1039, 1051, 1053, 1401  
 β-Хлорантрахинон 34, 81, 116, 190, 192, 1025, 1026, 1028, 1401  
 1-Хлорантрахинон-2-альдегид 1029  
 1-Хлорантрахинон-2-карбоновая кислота 182, 1051, 1053, 1055—56, 1058, 1064, 1067  
 Хлорангидрид 1018  
 2-Хлорантрахинон-6-карбоновая кислота 1018  
 хлорангидрид 1026  
 3-Хлорантрахинон-2-карбоновая кислота 182  
 4-Хлорантрахинон-1-карбоновая кислота 980  
 1-Хлорантрахинон-9-оксим 1136  
 α- и β-Хлорантрахинонсульфо-кислоты 81 и сл., 114  
 Хлорантрахиноны 929, 1141  
 2-Хлор-3-ацетаминантрахинон 1200  
 4-Хлор-ацет-о-толуилдид 176  
 ω-Хлорацетофенон 834 и сл.  
 3-Хлор-1-ацетиламиноантрахинон 1041  
 о-Хлорбензальдегид 86, 162, 814—816, 853  
 м-Хлорбензальдегид 162  
 п-Хлорбензальдегид 70, 162, 812, 824, 839  
 4-Хлор-6-бензамидо-м-анизидин 755, 759  
 1-Хлор-4-бензамидоантрахинон 1034, 1066  
 2-Хлорбензантрон 1100  
 3-Хлорбензантрон 1098, 1115  
 6-Хлор-1(3-бензантронил)-аминоантрахинон 1123  
 о- и м-Хлорбензидин 773  
 1-Хлор-4-бензоиламиноантрахинон 1038, 1041, 1067  
 1-Хлор-8-бензоиламиноантрахинон 1041, 1067  
 1-Хлор-5-бензоиламино-8-метоксиантрахинон 1037  
 Хлорбензоилбензойная кислота 34, 1078  
 о-Хлорбензоилхлорид 162  
 о-Хлорбензойная кислота 127, 168, 169, 176, 1051, 1096  
 п-Хлорбензойная кислота 168 и сл.  
 5-Хлорбензоксазолон 213

5-Хлорбензоксазолон-6-сульфо-кислота 213  
 Хлорбензол 34, 83, 84, 121, 390, 814, 1078, аминирование 101  
 нитрование 94—96  
 производные 1214  
 5-(п-Хлор-)бензолазо-4-этил-о-ани-зидин 753  
 Хлорбензол-п-сульфо-кислота 208, 755  
 Хлорбензолсульфонат 280  
 о-Хлорбензонитрилы 1292  
 Хлорбензонитрен 1093  
 9-Хлор-(6',7')-бензтиондоксил 1178  
 м-Хлорбензотрифторид 756  
 м-Хлорбензотрихлорид 756  
 2-Хлор-4-бром-1-аминоантрахинон 1061  
 3-Хлор-1-бром-2-аминоантрахинон 1077 и сл.  
 Хлорбромбензоизатин 1193  
 2-Хлоргидрохинон 184  
 1-Хлор-2,6-диаминобензол-4-сульфо-кислота 643  
 3-Хлор-3,4'-добензантронил 1117  
 3-Хлор-4,6-диметоксианилин 744  
 4-Хлор-2,5-диметоксианилин 744  
 6-Хлор-2,4-динитроанилин 729  
 4-Хлор-3,5-динитробензойная кислота 169, 456  
 1-Хлор-2,4-динитробензол 34, 95, 101, 126, 127, 131, 826, 1498  
 1-Хлор-2,6-динитробензол 95  
 1-Хлор-2,4-динитробензол-6-сульфо-кислота 211  
 1-Хлор-2,4-динитронафталин 879  
 2-Хлор-4-диэтиламинобензальдегид, 830, 1380  
 Хлорирование 68, 83—89  
 антрахинона 118  
 бензальдегида 162  
 бензола 84  
 ксиолов 87, 88  
 2-метилантрахинона 193  
 нафталина 88  
 1,4-нафтохинона 186  
 п-нитроанилина 130  
 парафинового воска 679  
 толуола 85—87  
 фенола 138  
 фталевого ангидрида 171  
 фталевой кислоты 171  
 фталоцианина 1287  
 хлорбензола 84  
 п-хлортолуола 86  
 Хлористый бензол 1033,  
 метилен 1489



- Хлористый цианур 531, 653, 657—663, 716, 722, 723, 749, 1019, 1021, 1022, 1424, 1468
- 5-Хлор-2-карбоксит-4'-метоксибензил-амины 867
- 1-Хлор-3-нитро-2-метилантрахинон 683
- 6-Хлор-4-метил-2-хлор-3-нитро-2-метилантрахинон 138
- 2-Хлор-6-метил-2-хлор-3-нитро-2-метилантрахинон 704
- 4-Хлорметаниловая кислота 704
- 1-Хлор-2-метилантрахинон 34, 193, 1091, 1272 и сл.
- 2-Хлорметилантрахинон 1028, 1269, 1271
- 3-Хлор-2-метилантрахинон 193, 1273
- п-Хлорметилбензоилхлорид 792, 1206
- 6-Хлор-7-метилпиперидин 1172
- 4-Хлорметилнафтосульфонат 198
- 5-Хлор-6-метилтиониндоксил 1179
- 5-Хлор-7-метилтиониндоксил 1183
- 6-Хлор-4-метилтиониндоксил 1178, 1182, 1184
- 6-Хлор-5-метилтиониндоксил 1179, 1187
- 4-Хлор-2-метил-тиофенол 1183
- 2-Хлор-6-метилфенилгидразин-4-сульфокислота 689
- 4-Хлор-2-метил-фенилтиогликолевая кислота 1183
- 1-Хлор-3-метокси-2-метилантрахинон 193
- 5-Хлор-7-метокси-4-метилпиперидин 1172, 1192
- хлорид 1178
- 1-Хлорнафталин-4-сульфокислота 197
- Хлорнафталины 88
- 1-Хлор-2-нафталин-4-сульфокислота 473
- 8-Хлор-1-нафтилтиогликолевая кислота 1178
- хлорангидрид 1184
- 1-Хлор-2-нафтол 881
- 1-Хлор-4-нафтол 1192
- 5-Хлор-1-нафтол 600
- 1-Хлор-8-нафтол-3,6-дисульфокислота 83, 227, 711, 1458
- 2-Хлор-4-нитро-2'-амино-4'-метокси-5-метилазобензол 755
- 4-Хлор-5- и 6-нитро-2-аминофенолы 594
- 5-Хлор-4-нитро-2-аминофенол 700
- 6-Хлор-2-нитро-2-аминофенол 595
- 4-Хлор-5-нитро-о-анилин 606, 759
- 4-Хлор-2-нитроанилин 148
- 2-Хлор-4-нитроанилин 130, 589, 729, 731, 733, 802
- 2-Хлор-5-нитроанилин 131
- 3-Хлор-6-нитроанилин 801
- 4-Хлор-2-нитроанилин 130, 131, 754, 801
- 4-Хлор-3-нитроанилин 131
- 1-Хлор-4-нитроантрахинон 100
- 5-Хлор-1-нитроантрахинон 943, 1033
- 2-Хлор-6-нитробензальдегид 1166
- о-Хлорнитробензол 94—96, 204, 212
- м-Хлорнитробензол 84, 94—96, 259
- п-Хлорнитробензол 94—96, 101
- 2-Хлорнитробензол-5-сульфокислота 211
- 4-Хлорнитробензол-3-сульфокислота 159, 206, 207, 209, 247, 454, 456
- 4-Хлорнитробензол-2-сульфохлорид 529
- 4-Хлорнитробензол-3-сульфохлорид 235
- 4-Хлор-2-нитробензотрифторид 756
- 2-Хлор-5-нитрогидрохинон, диметил-ловый эфир 146
- 4-Хлор-6-нитрорезорцин, диметил-ловый эфир 148
- 4-Хлор-5-нитро-о-толуидин 757
- 2-Хлор-4-нитротолуол 96
- восстановление 208
- 3-Хлор-4-нитротолуол 96
- 4-Хлор-2-нитротолуол 96
- 4-Хлор-3-нитротолуол 96, 149
- 6-Хлор-2-нитротолуол 96
- сульфирование 207
- 6-Хлор-2-нитротолуол-4-сульфокислота 207
- 4-Хлор-2-нитрофенол 145, 212
- 4-Хлор-5-нитрофталевоый ангидрид 193
- 4-Хлор-2-нитро-3-этоксидифениламин 455
- β-Хлор-β'-оксидиэтиловый эфир 680
- 4'-Хлор-3-окси-4-карбокситбензофенон 839
- N-β-Хлорпропионил-3-аминофенол 549
- Хлорорафин 892, 893
- Хлорофилл 26, 353, 622, 1281, 1403, 1413
- Хлороформ 657, 658, 1489
- β-Хлорпропионовая кислота 1206
- Хлорпсевдохлорид 174
- Хлоррезорцин 863
- 4-Хлор-4'-сульфо-2-аминодифениловый эфир 209, 548
- 2'-Хлор-4'-сульфо-6'-метилфенил-метил-5-пиразолон 695, 697
- Хлорсульфоновая кислота, алкиловый эфир 1199
- 1-[2'-Хлор-5'-сульфо]-фенил-метил-пиразолон 695, 709
- Хлортимол 138
- 2-Хлортимонзатин 1172 и сл.
- 1-Хлор-2-тионафтол 1173
- 3-Хлортимол-2-гидразин-5-сульфокислота 693
- 3-Хлор-о-толуидин 106, 207, 692 и сл.
- 4-Хлор-о-толуидин 106, 754, 757
- 5-Хлор-о-толуидин 106, 744, 754, 1183

- 6-Хлор-о-толуидин 107, 754
- 4-Хлор-м-толуидин 107
- 2-Хлор-п-толуидин 208, 544, 801
- 3-Хлор-п-толуидин 86
- 6-Хлор-о-толуидин-4-сульфокислота 208, 541, 647
- 3-Хлор-о-толуидин-5-сульфокислота 207, 560
- 6-Хлор-м-толуидин-4-сульфокислота 208, 543 и сл.
- 2-Хлор-п-толуидин-5-сульфокислота 208
- 6-Хлор-п-толуидин-3-сульфокислота 543
- α-Хлортолуол 34
- о-Хлортолуол 85—87, 259
- м-Хлортолуол 86, 963
- п-Хлортолуол 85—87, 259
- 2-Хлортолуол-4-сульфокислота 208
- 2-Хлортолуол-4-сульфохлорид 1187
- Хлортримеллитовые кислоты 864
- Хлоругольная кислота, этиловый эфир 119
- Хлоруксусная кислота 215, 240, 248, 249, 680, 987, 1206, 1230, 1251, 1253, 1256—57, 1263, 1274
- сульфирование 738
- хлорангидрид 928; см. также Монохлоруксусная кислота
- 4-Хлор-2-фенилантрапиридазон 980
- о-Хлорфенил-п-бензохинон 750
- о-Хлорфенилгидрохинон 750
- 4-Хлор-о-фенилендиамин 1363
- 4-Хлор-м-фенилендиамин 612
- о-Хлорфенол 89, 138, 185, 212
- п-Хлорфенол 89, 138, 192, 943
- 6-Хлорхинолин 1370
- 5-Хлорхинизарин 943
- 6-Хлорхинизарин 958, производное 922
- 1-Хлор-2-о-хлорбензоилантрахинон 1053
- 1-Хлор-2-хлорметилантрахинон 982
- 6-Хлор-2-циано-4-нитроанилин 736
- 4-Хлор-6-циано-м-толуидин 754, 757
- 1-β-Хлорэтиламино-4-анилиноантрахинон 933
- β-Хлорэтил-п-толуолсульфонат 1112
- 3-Хлор-4-этоксинафталин 797
- 1-Хлор-2-этоксинафталин 226
- 3-Хлорюглон 917
- Хна 916
- Холовая кислота 1505
- Холодный процесс 763
- Хризазин 944, 946, 972
- Хризарон 951
- Хризен 42, 49, 50, 53, 58, 59, 67, 417, 795, 1042, 1090, 1129, 1269, 1465, 1496 и сл.

- 6-Хризенол 498
- Хризенхиноны 1090, 1129
- Хризин 486
- Хризифановая кислота 951 и сл.
- Хроматография 503, 996, 1488—1515
- адсорбенты 1491—93
- адсорбционная 1489
- ионнообменная 1415 и сл.
- красителей 1501—08
- на бумаге 1508—12
- проявление бесцветных веществ 1493—95
- распределительная 1512—14
- Хромоген (ы) 375
- Хромоген 913
- Хромозомы 374, 377, 392—394
- Хромозомерия 376
- Хромотроповая кислота 199, 203, 505, 513, 523, 539, 549, 550, 567, 574, 575, 595, 913
- Цвет 367—373
- азокрасителей 504—517
- измерение 367—373
- химическое строение 374—448
- Цветовая диаграмма 368—370
- Цветовая слепота 367
- Цветовой эквивалент 401
- Цветовые компоненты в фотографии 1374
- Цветовые компоненты пленки Agfa 1377—79
- Цвиттерионная структура 497
- Целанезе 298
- Целлюлоза 296, 1432, 1459 и сл.
- октаацетат 1432
- Целлозольвы 245, 246, 768, 1217, 1220, 1262
- Целлофан 300, 1451
- Целлюлоза 296, 297, 676, 1001, 1388
- абсорбция красителей 1435, 1441, 1444 и сл.
- ацетат 281, 300, см. также Ацетилцеллюлоза
- ацетолит 1432
- вязкость и равновесная седиментация 1432
- дегидрирование 1413
- дзета-потенциал 1471
- кислый гидролиз 1432
- неокрашенная 1415
- макромолекула 1432
- модель 1432, 1459 и сл.
- молекулярные веса 1432
- нитрование 1435
- окисление 1406, 1435
- прямое крашение 1440—50
- размеры молекул 1432



Целлюлоза  
разрушающее действие света 988, 997, 1000—1003, 1140, 1403—19  
расщепление 1435  
регенерированная 1437, 1440  
степень полимеризации 1432  
строение 1432, 1433, 1436  
фотохимическое окисление 1397, 1401  
химическая реакционная способность 1433  
цепь молекулы 1433—37  
этерификация 1435

Целлюлозное волокно  
активная поверхность абсорбции 1440  
водородные связи 1438 и сл.  
дейтерий-обмен 1438  
диаметр пор 1436—37, 1443  
дихронизм 1440, 1443  
мерсеризованное 1437, 1439  
набухание 1436  
плотность 1436  
процесс крашения 1439 и сл.  
реакционная способность 1438 и сл.  
средство красителей 1439  
степень кристалличности 1437 и сл.  
— ориентации 1440  
строение 1436—40

Целлюлозные волокна 39—40

Церамидоны 1228, 1423

Цетилалины 123

Цетил-пиридиниевая соль 767

Цетилтриметиламмоний бромистый 1511

Цианацетамид 1361

5-Цианацетамидо-1-нафтол 1376

Цианидин хлористый 849, 850

Цианин 849

Цианиновая конденсация 1337

Цианин(ы) 849, 1310—13  
2,2'-(псевдоцианины), 1310  
2,4'-(изоцианины) 1310  
4,4'-(криптоцианины) 1313

Цианистый черный 889

о-Цианобензамид 1278, 1289

4-Циано-2,5-диалкоксиацетоацетанид 797

4-Циано-2,5-диметоксанилин 754, 757

2-Циано-3-метоксибензофуран 750

5-Циано-2-метоксифенилглицолевая кислота 1175 и сл.

2-Циано-4-нитроанилин 736

н-Цианоэтилкарбазол 835

Циануксусная кислота 1330  
2-оксиэтиловый эфир 1380

Циануксусная кислота  
этиловый эфир 1381

Циануровая кислота  
производные 990  
соли 658  
хлорангидрид 1019, 1022, 1424;  
см. также Хлористый цианур

Циануртриазид 1465

Цибанафтолы 743 и сл.

Цизалфа 308

Циклизация 1034—37 и сл. по Шоллю, см. Реакция Шолля

Циклогексадиен 438

Циклогексанол 136, 160, 1218

Циклогексен 309

Циклогексилламин 456, 962, 964, 965, 1359, 1382

N-Циклогексил-N-ацетил-п-фенилен-ламин 549

6-Циклогексилбензантрон 1101

5-Циклогексил-о-толуидин 546

Циклооктатетраен 172, 440

Циклопентадиен 43, 495

Циклопентадиенкарбоновая кислота 259

Цимол 45, 172

Циннамилденмалоновая кислота 1394

1-(4'-Циннамоиламино-4-дифенил-лг)-5-пирозолон-3-карбоновая кислота 705

N-Циннамоил-N-кислота 1468

N-Циннамоил-J-кислота 1468

N-Циннамоил-N'-оксиафтоил-п-фенилендиамин 771

Циннолин 495

Циннодонин 952

Цинхолиновая кислота, хлорметилат 1311

Цистеин 303

Цистин 303, 1476

Цитраконовая кислота 260

Цитринин 487

Черная кислота 593

Четыреххлористый углерод 809, 1489

Чикаго-кислота (2S-кислота) 32, 120, 226, 476, 505, 514, 560, 570, 574, 575, 602, 610, 617, 641, 683, 1463

Число агрегации  
прямых красителей 1441  
лейкопроизводных кубовых красителей 1442

Число Френеля 362

Шафран 353

Шелк 305—307, 1405, 1476—77, 1524  
утяжеление 850 и сл.

Шелк Шардонэ (нитроцеллюлозное волокно) 298 и сл.

Шерсть 302—305, 1385—86, 1405, 1524  
карбонизация 304  
механизм крашения кислотными красителями 1479  
набухание 1478  
отбелка 304  
прочность к стирке красителя 1478  
средний молекулярный вес 1480  
средство к лейкосоединениям кубовых красителей 1483  
— — — сернистых красителей 1483  
— к ней красителей 1476—83  
— — — кислотных красителей 1480  
«сход» красителя 1478  
тонкая структура 1477  
хлорирование 305  
эгаллизирующая способность красителя 1478

Шерстяной пот и жир 302

Шеффера соль; см. Соль Шеффера

Шиконик 917

Шиффовы основания 1222

Шкала Мюнзеля 349

Шодди 328

Штапельное волокно 299

Шавелевая кислота 278, 683, 831, 836, 864—866, 897, 1045, 1071, 1081, 1224 1465  
полуэфиры 731  
этиловый эфир 1010

Щавелевоуксусный эфир 245, 690 и сл.

Щелочное плавление 20, 22, 68  
антрахинон сульфокислот 143  
бензолсульфоната натрия 134 и сл.  
бензол-м-дисульфоната 139 натрия  
1,5-нафталиндисульфокислоты 197, 202  
2,7-нафталиндисульфокислоты 200  
нафталин-β-сульфокислоты 141  
R-соли 203  
сульфокислот 133 и сл.

Щелочной гидросульфитный куб 1259—60

Эйксантон 486, 847

Электролитическое восстановление 100, 151, 152, 154 и сл.

Электролитическое окисление бензола 183

Электроны σ- и л- 384

Электроны  
влияние распределения (л) на реакционную способность и канцерогенную активность полициклических углеводородов 1474—75  
как квантовые осцилляторы 398—407

«Элюенты» 1490

Эмбелин 914 и сл.

Эмеральдин (зеленый и синий) 890, 891

Эмодин 951, 952, 1506

Эмодиновая кислота 953

Эмульгатор FM 844

Эмульфор O 764 и сл.

Эмульфор FM 1290

Энергия резонанса 384; см. также Резонанс

Энолизующие растворители 188

Эозин, метиловый эфир 1505

Эпигенин 486

d,l-Эпикатехин 850

Эпихлоргидрин 215, 680, 730, 981

Эритроксантахинон; см. α-Оксантахинон

Эстрадиол 1505

Эстриол 1505

Эстрон 1505

Этаноламны 245, 246, 925, 926, 933

Этил-п-аминобензоат 168, 259

2-Этиламино-п-крезол 214, 854

2-Этиламино-5-метилазобензол-4'-сульфокислота 875 и сл.

Этил-3-амино-4-метоксифенилсульфон 754, 757

1-Этиламинонафталин-8-сульфокислота 1223

4-Этиламино-о-толуидин 123, 1228

Этил-2-амино-4-трифторметилфенилсульфон 754, 756

о-Этиланлид-3-оксидибензотиофен-2-карбоновая кислота 786

N-Этиламин 34

2-Этилантрахинон 191, 1416

Этил-3-ацетамидо-4-метоксифенилсульфон 757

Этилацетат 241, 244, 1490

Этил-N-ацетилантрацилат 175

4-N-Этил-N-ацетил-м-толуиленамин 541

5-N-Этилбензамидо-о-толуидин 540

2-Этилбензантрон 1106

Этилбензоат 822

[3-Этилбензоксазол-(2)]-[3-этилбензтиазол-(2)] пентаметилцианин иодистый 1319 и сл.

Этилбензол 43, 45, 66, 191

2-Этилбензтиазол подметилат 1328  
 N-Этил-2-бензтиазол, гидразон 1354  
 N-Этил-N,N'-дифенилмочевина 1496  
 Этилен 242, 245  
 Этиленбромгидрин 245  
 Этиленгликоль 245, 246, 768, 1526  
 Этилендиамин 749, 1218, 1526 и сл.  
 Этилендиимнодиуксусная кислота 272  
 Этиленмин 531  
 Этиленхлоргидрин 245, 246, 248, 280, 927, 1162  
 Этилизотиоацетанилид 1326 и сл.  
 Этилирование аминов 122—124  
 N-Этилкарбазол 835, 902, 1036, 1263  
 N-Этилкарбазол-дикарбоновые кислоты 1020  
 «Этил кетон» 164, 825, 833  
 N-Этил-γ-кислота 567  
 Этилксантогенат калия 259  
 3-Этилмеркапто-5,5-диметил-2-циклогексен-1-он 1350  
 N-Этилморфоллин 1205  
 Этилнафталины 47  
 N-Этил-α-нафтиламин 127, 545, 825, 896  
 N-Этил-β-нафтиламин 128  
 Этилнитрат 89  
 Этилнитрит 196  
 Этил-*n*-нитробензоат 168  
 Этилортоформат 849, 1333, 1338  
 приготовление пиридиновым методом Хамера 1313  
 4-Этилпиридин 45  
 N-Этилроданин 1349, 1351  
 Этилсерная кислота 755, 992  
 N-Этил-N-*n*-сульфобензиланилин 829 и сл.  
 N-Этил-N-*m*-сульфобензил-*m*-толуидин 726  
 N-Этил-N-*n*-сульфобензил-*m*-толуидин 830  
 Этилсульфохлорид 238  
 Этил-*m*-толилтаурин 831  
 N-Этил-*o*-толуидин 124, 815  
 сульфирование 206  
 N-Этил-*m*-толуидин 121

N-Этил-*n*-толуидин 124  
 N-Этил-*o*-толуидин-4-сульфокислота 205 и сл.  
 Этилтолуолы 45, 53  
 N-Этил-2,5,6-триметилбензтиазол, этилсульфат 1324  
 Этилтринортоформат 1316  
 Этилфенолы 46  
 Этилформанилид 1285  
 Этилформат 849  
 Этилформатный метод получения карбоцианинов 1313, 1334  
 α,β-Этинилкетоны 1101  
 β-Этоксикароленн, ацеталь 1329, 1331  
 4-(*o*-Этоксн)-бензолазо-1-нафтиламин 755  
 2-Этоксн-Клеве-кислота 520, 645  
 3-Этоксн-4'-метилдифениламин 832 и сл.  
 4-Этоксн-N-метилдифениламин 163  
 4-Этоксн-N-метилдифениламин-4'-карбоновая кислота 835  
 2-Этоксн-1-нафтиламин 644, 677  
 2-Этоксинафталин-6-сульфокислота 225  
 2-Этоксн-1-нафтиламин-6-сульфокислота 151, 477, 615, 644, 651  
 6-Этокситионидоксил 1174  
 4-Этоксн-*m*-толуидин 731  
 N-*n*-Этоксифенил-N-метил-*n*-аминобензальдегид 163 и сл.  
*n*-Этоксифенил-*α*-нафтиламин 834, *o*-β-Этокснэтилсерная кислота 992  
 Эулан SN 846  
 Эфиробразующие средства 1207  
 Эффект Миллса-Никсона 473  
 Эффект Пуркинье 365

## Юглон 916

Янтарная (сукциновая) кислота 242, 1012  
 γ-хлор-β-оксипропиловый эфир 933  
 β-хлорэтиловый эфир 933  
 Янтарный ангидрид 734, 853, 932

## УКАЗАТЕЛЬ КРАСИТЕЛЕЙ

Автазолы хромовые красители 38, 565  
 Автазольный хром-глубоко-синий BRA 566  
 Автазольный хром-черный BA 565, 566, 672  
 Автазольный пром-черный GR; R 596  
 Автол красный GL; RLP 802  
 Автол оранжевый 801  
 Азамероцианиновые трехъядерные красители 1355  
 Азацианиновые трехъядерные красители 1355  
 Азо-вишневыи MIA 1382  
 Азогеранин 2G 529, 545 и сл.  
 Азогеранин 2GS 1482  
 Азодермин 355  
 Азо-желтый 3G; 3GNN 536  
 335-желтый для валки R 697  
 Азодные красители 285, 318, 321, 323, 325, 327, 329, 338, 340, 342, 343, 345, 351, 517, 521, 740—803, 1396, 1478, 1527  
 Азокармин В; ВХ; G 881 и сл.  
 Азокармины 879  
 Азо-кислотный синий В 550  
 Азокрасители 20, 105, 107, 112, 113, 123, 125—133, 141, 156—159, 175, 198, 199, 202, 204, 208—210, 217—224, 227, 228, 235, 238, 283—285, 317, 318, 345, 451, 458—803, 935, 1392, 1454—66, 1485 и сл.  
 анализ см. Предметный указатель, Анализ азокрасителей  
 идентификация 113, 1518, 1522—24  
 классификация 517—522  
 нерастворимые 21, 725, 727, 730  
 получение без азосочетания 492  
 светопрочность 1395—98; см. также гл. XI  
 строение 493—504  
 субстантивность 1454—71  
 хроматография 1502, 1508  
*цис-транс*-изомерия 493, 1501  
 цвет 504—516

Азоксикрасители 21  
 Азолаки 542—544, 559  
 Азольный коричневый для печати 3KL 590, 612  
 Азольный красный для печати 2B экстра; R 591  
 Азольный оранжевый для печати R 590  
 Азометиновые красители 39, 1379  
 Азопигменты 459  
 Азо-синий 574  
 Азо-темно-зеленый А 556  
 Азо-фиолетовый 1457 и сл.  
 Азофлавин FFN; 3R новый 536  
 Азофор красный 265  
 Азофор синий D 265  
 Азофуксин G 550  
 Азоэозин G 539  
 Азуриновый яркий В 1458  
 Азуриновый ярко-красный 1458  
 Айсоловые красители 533  
 Акридиновые красители 19, 287 427, 864—871  
 производные дифенил- и трифенилметана 865—870  
 Акридиновый желтый 428  
 Акридиновый желтый G 866—868  
 Акридиновый красный 3B 852 и сл.  
 Акридиновый оранжевый 317, 379  
 Акридиновый оранжевый NO 287, 865, 867 и сл.  
 Акрифлавин 355  
 Алголевые красители 989, 1152  
 Алголевый алый В 1361  
 Алголевый алый G 1016  
 Алголевый алый GG 1191  
 Алголевый алый GGR 1182  
 Алголевый бордо 2B 1015  
 Алголевый бордо 3B и RT 1027  
 Алголевый желтый 3G 1012  
 Алголевый желтый 8G 1047, 1112, 1408  
 Алголевый желтый GC и GGC 1275, 1276  
 Алголевый желтый GK 1009, 1420  
 Алголевый желтый GR 1276 и сл.  
 Алголевый желтый R 22, 1013

Алголевым желтый WG 1009, 1407, 1420—22, 1424  
 Алголевым желтый WGC 1424  
 Алголевым Корниф R 1025  
 Алголевым коричневый 3R 1178  
 Алголевым коричневым 5R 1190  
 Алголевым красный В и ВТК 1143 и сл.  
 Алголевым красный 5B 1181  
 Алголевым красный ВВ 1202  
 Алголевым красный ВТК 1143 и сл.  
 Алголевым красный FF и R 1421  
 Алголевым оранжевый R 22, 1023  
 Алголевым оранжевый RF 1182, 1202  
 Алголевым розовый В 1182  
 Алголевым розовый ВВК и R 1016  
 Алголевым серый В 1026  
 Алголевым синий В 1203  
 Алголевым синий G 1192, 1203  
 Алголевым синий 3GN 1193  
 Алголевым синий 4R 1192  
 Алголевым синий RK 1080  
 Алголевым фиолетовый BBN 1178  
 Алголевым фиолетовый RR 1184  
 Алголевым ярко-зеленый ВК 1193, 1203  
 Алголевым ярко-красный 2B 1016  
 Алголевым ярко-оранжевый FR 1015  
 Алголевым ярко-фиолетовый R 22  
 Ализантеновым оранжевый 1135  
 Ализантеновым синий RC 1077  
 Ализантеновым флотский синий 1118  
 Ализарин 20, 79, 143, 288, 318, 319, 326, 339, 341, 353, 936—946, 948, 949, 951, 955—961, 1070, 1074, 1522, 1531  
 Ализарин S 1531  
 Ализарин-астрол В 960  
 Ализарин-астрол фиолетовый В 978  
 Ализарин-виридин FF 973  
 Ализарин-геранол В 978  
 Ализарин-призол R 288, 972  
 Ализарин-призол RL 281, 958  
 Ализарин-цианин зеленый 966  
 Ализариновые лаки 341, 350, 938  
 Ализариновый бордо В 134, 946, 948, 973  
 Ализариновый гранатовый R 941  
 Ализариновый желтый С 911  
 Ализариновый желтый CY 589  
 Ализариновый желтый 2G 636  
 Ализариновый желтый 4G; 5G; GG; R 588  
 Ализариновый зеленый 942  
 Ализариновый зеленый G 899  
 Ализариновый зеленый S 942  
 Ализариновый зеленый X 977  
 Ализариновый индиго G 1192 и сл.  
 Ализариновый индиго R 1192

Ализариновый индиго синий S 946  
 Ализариновый каштановый 941  
 Ализариновый кислотный синий ВВ 956  
 Ализариновый кислотный синий GR 955  
 Ализариновый коричневый HD 945  
 Ализариновый красный 836, 1528 и сл.  
 Ализариновый красный BF 937  
 Ализариновый красный S, 63, 955 и сл.  
 Ализариновый небесно-голубой В 966  
 Ализариновый небесно-голубой Н 22, 959  
 Ализариновый оранжевый 20, 335, 457, 941, 1531  
 Ализариновый прочно-черный Т 975  
 Ализариновый прямой зеленый G 958 и сл.  
 Ализариновый прямой синий А 24, 961, 962, 967, 968, 985  
 Ализариновый прямой синий AR; AGG 962, 966  
 Ализариновый прямой синий 6G 965  
 Ализариновый прямой фиолетовый EBB; EFF; В 958, 960  
 Ализариновый светло-зеленый 2RL 975  
 Ализариновый светло-коричневый CL 965  
 Ализариновый светло-серый 2RL; 2RLW 965  
 Ализариновый сине-зеленый 977  
 Ализариновый сине-черный В 598, 975  
 Ализариновый синий 20, 941, 946, 976, 977, 1120, 1392  
 Ализариновый синий S 942  
 Ализариновый синий хромирующийся FF; FFG 962 и сл.  
 Ализариновый темно-зеленый W 913  
 Ализариновый флотский синий R 1105  
 Ализариновый черный F 353  
 Ализариновый черный P 942 и сл.  
 Ализариновый черный S 912, 943  
 Ализариновый черный SRA; WX 913  
 Ализариновый чисто-голубой В; NA; FFB 959, 960, 962  
 Ализариновый яркий бордо R 945 и сл.  
 Ализариновый яркий чисто-голубой G; R 962, 964 и сл.  
 Ализариновый ярко-зеленый В экстра 965  
 Ализариновый ярко-синий 3R 910  
 Ализариновый ярко-черный 913  
 Ализариновый ярко-черный В 912

Ализарин-рубинол 3G; 5G; GW 978  
 Ализарин-рубинол R 977 и сл.  
 Ализарин-сафирол А 22, 962  
 Ализарин-сафирол А3R 962  
 Ализарин-сафирол В; SE 71, 118, 971 и сл.  
 Ализарин-сафирол SFS; WS 972  
 Ализарин супра-синий SF 958  
 Ализарин-уранол 2B; R 980 и сл.  
 Ализарин-цианантрол RXOF 960  
 Ализарин-цианин BBS 957  
 Ализарин-цианин G 950  
 Ализарин-цианин NS; R; RR 947 и сл., 950  
 Ализарин-цианин зеленый 22, 943, 955, 959, 972  
 Ализарин-цианин зеленый G; GT 958  
 Ализарин-цианин зеленый 3G; 5G (Толуидиновый зеленый) 973 и сл.  
 Ализарин-цианин черный G 948  
 Ализарин-эмералдол G 971 и сл.  
 Ализарин яркий цианин GG 950  
 Алмазный бордо R 592  
 Алмазный зеленый 814  
 Алмазный зеленый В 556, 592  
 Алмазный зеленый GX 844 и сл.  
 Алмазный зеленый SS 456  
 Алмазный красный G 699  
 Алмазный оливковый GL 595  
 Алмазный серый 3G; GL 595—597  
 Алмазный синий 8RL 598  
 Алмазный флавин G 588  
 Алмазный фосфин GF; RF 866, 868  
 Алмазный черный RR; F; RBB 592, 595  
 Алмазный черный PV 202, 595, 596, 634 и сл.  
 Альдегидный зеленый 19  
 Альдегидный синий 19  
 Альфаноловый коричневый В 712  
 Альфаноловый коричневый R 598  
 Альдиановый синий 8G 26, 1302  
 Алый R 1502  
 Алый для ацетатного шелка 5892 733  
 Алый для сукна G 560  
 Алый красный 599  
 Алый прочный к трению В 580  
 Амарант 354, 542  
 Аметистовые фиолетовые 878  
 Амидо-желтый E 454  
 Амидо-нафтоловый коричневый 3G 456  
 Амидо-нафтоловый красный 6B; G 545 и сл.  
 Амидо-темно-зеленый В 556  
 Амидо-черный 10B 555  
 Амидо-яркий красный В 546

Аминоазокрасители 497—499, 587, 732  
 о-Амино-о'-карбоксназокрасители 685  
 Анлиновый пурпур 18  
 Анлиновый синий 19, 827  
 Анлиновый черный 328, 888—891, 1210, 1365; см. также Черный анлиин  
 Анлисульфоталени 406  
 Антозиновый В; 3B; 5B 544, 546, 1382  
 Антозиновый BN; 5BN 547  
 Антозиновый фиолетовый В, ВВ 544—546  
 Антра алый RT 1027  
 Антра желтый GC 1275, 1404—05 1412, 1422  
 Антра желтый GDN 1269  
 Антра желтый GG 1413  
 Антразол желтый IG и I3G для печати 1204 и сл.  
 Антразол коричневый IVD 1185, 1204  
 Антразол оранжевый HR 1202  
 Антразол розовый IR экстра 1202  
 Антралановый бордо В 548  
 Антралановый желтый G 695 и сл.  
 Антралановый зеленый GB 723  
 Антралановый коричневый 4G 454 и сл.  
 Антралановый красный В 547  
 Антралановый красный 3B; BBT 977 и сл.  
 Антралановый красный G; GG 547  
 Антралановый оранжевый GG 540  
 Антралановый синий см. Ализарин сафирол А3R  
 Антралановый синий В; FR 962, 963 и сл.  
 Антралановый синий G см. Ализариновый прямой синий AGG  
 Антралановый фиолетовый 6B; 3B; 1BF 958, 972—974  
 Аптрапридоновые красители для ацетилацеллюлозы 922  
 Аптрапурпурин 936—938, 945, 1531  
 Аптаруфин 944, 971  
 Аптрафлавон 1027—28, 1271—72, 1275, 1422, 1426  
 Аптрафлавон G 1408  
 Аптрахиноакридоновые красители 23, 26, 175, 1207  
 Аптрахиноновые красители 21, 24, 26, 39, 283, 288, 290, 319, 320, 323, 327, 335, 727, 920—1147  
 Аптрахиноновые кислотные красители 105, 955—986, 1464, 1485  
 Аптрахиноновые красители для ацетилацеллюлозы 919—935

Антрахиноновые кубовые красители 22—26, 36, 38, 88, 99, 343, 351, 458, 986—1147, 1199, 1208, 1471—75, 1485, 1522  
классификация 990 и сл.  
методы крашения и рецептуры 990—1000  
применение 999—1008  
производные циануровой кислоты 1021—23  
свойства и реакции 994 и сл.  
применение 999—1008

Антрахиноновые протяжные красители 936—954

Антрахинонселеназолловые кубовые красители 1047

Антрахризон 956, 972

Антрахиноновый синий SRX 960 и сл.

Антрахиноновый фиолетовый 960, 1382

Антраценовый желтый С 589

Антраценовый кислотный коричневый G 589, 590

Антраценовый красный 591

Антраценовый синий SWX 947, 956, 957, 972

Антраценовый синий WR 98, 947, 948, 956

Антраценовый хромовый коричневый SWN 594

Антраценовый хромовый красный В 700

Антраценовый хромовый синий R 595

Апосафранилы 875 и сл.

Астазин красный В 544

Астразоновые красители 38, 815, 1341—44

Астразоновый голубой В: G 815

Астразоновый желтый 3G; 6G 1343

Астразоновый красный 6B 1343

Астразоновый оранжевый G: R 1343

Астразоновый розовый FG 1344

Астразоновый фиолетовый R 1344

Астразоновый фиолетовый FF экстра 1336

Астрафлорсин FF 25, 291, 1334, 1336, 1400, 1506

Астрафлорсин FF экстра 845

Астрацианин В 824

Ауксаин В 1400

Аурамин 21, 31, 164, 434, 435, 726, 988, 1403, 1505

Аурамин G 806, 834, 844

Аурамин O 286, 326, 805—807, 845, 1510, 1532

Аураминный зеленый G 806

Ауранция 354, 453 и сл.

Аурацин G 866

Аурин 19, 354, 836

Ацеантроновый зеленый 1361, 1364

Ацетиновый синий 888

Ваи 1333

Белое индиго 333, 1153—4, 1164—5, 1401; см. также Лейкоиндиго

Бенгальский розовый (Бенгальская Роза) 353, 1505

Бенгальский розовый В, 858

Бенгальский розовый GTO 857

Бензантироновые красители 1145, 1206

Бензидиновые красители 532, 534, 557, 559, 566, 570, 571, 573  
субстантивность 1449, 1456—62

Бензоазурин G 683 1457, 1458, 1469, 1502

Бензо-бордо 6B 561, 1460

Бензо-вискозный синий BB, 575

Бензо-зеленый FF 643,

Бензо-коричневый D3G экстра, 559, 673, 686

Бензо-коричневый G 649

Бензо-красный 10B, 568

Бензо-лазурно-синий (голубой) 671, 681

Бензо-медно-прочно-бордо BL 682

Бензо-медно-прочно-желтый GGL; GRL 681

Бензо-медно-прочно-желтый RLN 703

Бензо-медно-прочно-коричневый BRL 682

Бензо-медно-прочно-коричневый 3GL; TRL 703

Бензо-медно-прочно-красный 2GL; RI 703 и сл.

Бензо-медно-прочно-рубинный RL 682

Бензо-медно-прочно-синий FBL 683

Бензо-медно-прочно-синий F3GL 477, 681 и сл.

Бензо-медно-прочно-синий GL 681 и сл.

Бензо-медно-прочно-фиолетовый BBL; F3BL; 3RL 682

Бензо-медно-прочные красители 681, 702 и сл.

Бензо-медно-прочный флотский синий BL; RL; 3RL 683

Бензо-небесно-синий 574

Бензо-оливковый 643

Бензо-оранжевый R 567, 571

Бензо-прочно-алый 4BA; 8BA; 8BS; GS 557

Бензо-прочно-алый 4BS 23, 557

Бензо-прочно-гелиотроп BL 561

Бензо-прочно-желтый RL 654

Бензо-прочно-желтый 4GL экстра 653

Бензо-прочно-желтый 5GL 353, 576

Бензо-прочно-зеленый В, 642

Бензо-прочно-красный 2B, GL 572

Бензо-прочно-красный 8BL, 560, 1452, 1460

Бензо-прочно-оранжевый F3R; WS; 4WS 557

Бензо-прочно-оранжевый G 702

Бензо-прочно-оранжевый S 534

Бензо-прочно-розовый 2BL 577

Бензо-прочно-серый BL 647

Бензо-прочно-синий В, R 641

Бензо-прочно-синий FFB; 2GL 645

Бензо-прочно-синий FR 644

Бензо-прочно-фиолетовый R, 574

Бензо-прочно-хромовый красный 719

Бензо-прочно-хромовый оранжевый R 719

Бензо-прочно-черный 562

Бензопрочные хромовые красители 38, 686 и сл.

Бензо-прочный эозин BL, 577

Бензопурпурин 155, 221, 532, 1458

Бензопурпурин 4B, 31, 511, 514, 534, 557, 568, 1442, 1444, 1451, 1456, 1459, 1462, 1510

Бензопурпурин 6B, 514

Бензопурпурин 10B, 511, 533, 568, 574, 1456—58

Бензо-родулиновый красный В; 3B, 557 и сл.

Бензо-рубиновый HW 573

Бензо-светопрочный оранжевый G 693

Бензо-синий 3B 574

Бензо-синий BB 567, 574

Бензо-синий BX; 4R 575

Бензо-синий RW 534, 575, 683

Бензо-темно-зеленый GG 643

Бензо-темно-коричневый экстра 643

Бензофеноловые красители 911

Бензо-фиолетовый BL, экстра 561

Бензофлавин 868—870

Бензоформовый алый В, 560

Бензоформовый желтый GL 533

Бензоформовый зеленый FFG; FFL, 677

Бензоформовый коричневый FC; R 677

Бензоформовый оранжевый G 677

Бензоформовый синий BBL 677

Бензохиноновые красители 288, 911

Бензо-хромовый коричневый В, 643

Бензо-хромовый коричневый G, 686

Бензо-хромовый сине-черный BA 687

Бензо-ярко-зеленый В 1471

Бибрихский алый 20, 355, 499

Бибрихский алый красный 559

Бирюзовый голубой 815

Бирюзовый хром-голубой 815

Бис-антрахинонфтоиндигодные красители 1188

Бис-диантримидный краситель (оранжевый) 1047

Бис-индол-индигодные красители 1194

Бис-трифенилметановые красители 826

Бисмарк коричневый 20, 530, 584, 649

Бисмарк коричневый G 31, 582

Бисмарк коричневый R 583

Бланкофор В; RG 722 и сл.

Бланкофор R, 722, 723, 1469

Бланкофор W 162

Бордо COV 567, 573, 1442

Бордовый тонёр R, 544

Бордо пигмент 803

Брентолы 743, 744, 762

Бриллиантовый желтый 352

Бриллиантовый черный 21

Броминдиго синее 2BD, 32

Бромкрезоловый зеленый 63, 843

Бромкрезоловый пурпурный 842 и сл.

Бромтимоловый синий 843

Бромфеноловый красный 843

Бромфеноловый синий 842 и сл.

Бромхлорфеноловый синий 843

Вагандневый черный 889

Вариаминный синий 765, 766, 1210

Вариаминный синий R 266, 274, 755, 758, 761, 766, 780, 783, 790, 792

Вариаминный синий FG 755, 758, 761, 766, 781, 783 и сл.

Вариаминный синий RT 755, 766, 783

Виктория голубой (синий) 127, 317, 333, 1532

Виктория голубой В 825, 1444, 1505

Виктория голубой R; 4R, 825

Виктория желтый 354

Виктория прочно-фиолетовый В экстра 541

Виктория прочно-фиолетовый RR экстра 547

Виктория фиолетовый 4BS 550

Виктория черный В 565

Виктория чисто-голубой BO 825, 844

Виоламин 3G, спирторастворимый 862

Виолантон 1095, 1098, 1103—1105

Виолантроны 1085

Водорастворимые индулины 886, 888

Водорастворимые красители 929—934, 1502

Водорастворимые красители для ацетата целлюлозы 738, 815

Водорастворимые кубовые красители 25

Водорастворимые интрозины 887, 888

Водорастворимые сернистые красители 1242  
 Водяной голубой 827  
 Вулкан голубой Бремена N 844  
 Вулканозин красный В, 5В 544  
 Вулканозин фиолетовый ВВ 544  
 Вулкановые красители 544, 677  
 Вулкан прочно-бордо В 803  
 Вулкан прочно-голубой 5G (для резины) 1290  
 Вулкан прочно-желтый G; 5G; GR; R 801  
 Вулкан прочно-красный В; GF 802  
 Вулкан прочно-оранжевый GG 801  
 Вулкан прочно-розовый G 802  
 Вулкан прочно-рубиновый В, 803  
 Высокомолекулярные жирные красители 1450  
 Галламин синий 897  
 Галланил синий 899  
 Галланил фиолетовый 897  
 Галлен 20, 335, 851, 858, 859, 1531  
 Галлоцианин 353, 897—899  
 Галлоцианин BS 897  
 Галлоцианин MS 897  
 Галлоцианиновые красители 897, 898, 900  
 Гамбин R; Y 450  
 Ганза желтый А суфра: 3G; 5G; 10G (10GT паста); GA; GE; GGR; GR; GT; KG; R; 3R; RN 801  
 Ганза желтый G 480, 801  
 Ганза зеленый G 1378  
 Ганза зеленый GS 1366  
 Ганза красный В 802  
 Ганза рубиновый 541  
 Гвинея зеленый В 354, 817  
 Гвинея прочно-зеленый В 818  
 Гвинея прочно-красный 529, 547  
 Гвинея прочно-красный RR 540  
 Гелиантрон 1125  
 Гексакисазокрасители 530, 652  
 Гелиндионовые красители 185, 989, 1152, 1277  
 Гелиндионовый алый CG 1191  
 Гелиндионовый желтый CG 911, 1202, 1277  
 Гелиндионовый желтый CM 911  
 Гелиндионовый желтый 3GN 1009, 1152, 1410, 1420  
 Гелиндионовый коричнево-красный CV; CM 1277  
 Гелиндионовый коричневый G 1190  
 Гелиндионовый коричневый 3GN 1009, 1152  
 Гелиндионовый красный ВВ, 1181  
 Гелиндионовый красный FR 1190  
 Гелиндионовый синий 3G1193

Гелиндионовый хаки CR; CV 1277  
 Гелиндионовый черный 3В; T 1277  
 Гелио-бордо BL; 6BL 544  
 Гелиогеновый голубой В 1279, 1289 и сл.  
 Гелиогеновый голубой ВК; BT 1290  
 Гелиогеновый голубой G 1286  
 Гелиогеновый голубой N 1289 и сл.  
 Гелиогеновый голубой NCB (для нитроцеллюлозного лака) 1290  
 Гелиогеновый голубой SBL 1296  
 Гелиогеновый зеленый В 1291  
 Гелиогеновый зеленый G 1291, 1293  
 Гелиогеновый зеленый GG 1287  
 Гелио-красный BL; RMT 543  
 Гелио-оранжевый CAG; GL; TD 543  
 Гелио-прочно-желтый 6GL 1012  
 Гелио-прочно-зеленый HG 1378  
 Гелио-прочно-красный RBR 802  
 Гелио-прочно-розовый RL 1016  
 Гелиопурпурин 7BL 1382  
 Гемитиоиндирубиновые красители 1189, 1191  
 Гентиан фиолетовый 355  
 Гептакисазокрасители 652  
 Гёхст желтый R; U 1168 и сл.  
 Гидразинный желтый 696  
 Гидроновый желтый С; G 1036  
 Гидроновый желтый GG 1413  
 Гидроновый желтый NF 1036, 1405  
 Гидроновый оливковый G 1268  
 Гидроновый оливковый GN 1268 и сл.  
 Гидроновый синий 57, 320, 1212, 1217, 1240, 1251—53, 1257, 1259—1268  
 Гидроновый синий 3В; RB 1262  
 Гидроновый синий G; GT 1263  
 Гидроновый синий GA 1260  
 Гидроновый синий R, 23, 290, 1262, 1268  
 Гидроновый синий 3R для печати 1263  
 Гидроновый синий RC 1262 и сл.  
 Гидроновый синий RG 1260  
 Гидроновый синий RR 1262, 1268  
 Гидроновый фиолетовый N 1273  
 Голубой для шерсти 5В 830  
 Голубой для шерсти G экстра; N экстра; R экстра 834  
 Голубой (синий) Мельдола 20, 287, 871, 894 и сл.  
 Голубой Никольсона 827  
 Голубой особый G 844  
 Греланоновый алый G 1137  
 Греланоновый красный 2В 1137, 1412  
 Двойной пунцовый R; 4R 541 и сл.  
 Дельтапурпурин 5В 534  
 Дельфин синий В 898 и сл.

Диазо-бордо 7В 558  
 Диазо-бордо 7BL 670  
 Диазо-золотисто-желтый G экстра 672  
 Диазо-индиго синий 4GL экстра; M 669  
 Диазо-коричневый 3G 655  
 Диазо-лазурно-голубой 3GL 669  
 Диазо-небесно-синий 3GL 533  
 Диазо-оливковый G 669  
 Диазо-прочно-алый FBL 672 и сл.  
 Диазо-прочно-желтый 2G 714  
 Диазо-прочно-зеленый BL; 3GL 668  
 Диазо-светло-желтый 2G 577, 1469  
 Диазо-светло-прочно-желтый 2G 672, 714  
 Диазо-синий 3R 667  
 Диазо-ярко-алый BA 533, 666  
 Диазо-ярко-алый BG 551  
 Диазо-ярко-алый 3BL экстра 672 и сл.  
 Диазо-ярко-зеленый 3G; 6G 670  
 Диазо-ярко-оранжевый 5G экстра 703 и сл.  
 Диазо-ярко-оранжевый GR экстра 551, 670  
 Диаминеральный коричнево-красный G 686  
 Диаминный азоалый 4BL 671  
 Диаминный алый В 572  
 Диаминный бордо S 572  
 Диаминный бронзовый G 674  
 Диаминный гелиотроп В 669  
 Диаминный зеленый 1503  
 Диаминный зеленый В; CL 642  
 Диаминный зеленый G 534, 686  
 Диаминный золотой 578  
 Диаминный коричнево-красный В 686  
 Диаминный коричнево-красный М 567, 572, 686  
 Диаминный коричнево-красный S 572  
 Диаминный коричнево-красный V 567, 674  
 Диаминный красный 10В 574  
 Диаминный лазурно-голубой FF 683  
 Диаминный небесно-голубой (небесно-синий) FF 342, 575, 1389  
 Диаминный оранжевый В 571, 681  
 Диаминный оранжевый D 715  
 Диаминный оранжевый F 571  
 Диаминный оранжевый GR 715 и сл.  
 Диаминный прочно-алый 7ВН 557  
 Диаминный прочно-алый 2G; GFF 560  
 Диаминный прочно-коричневый G; GB 720  
 Диаминный прочно-красный 5В 670  
 Диаминный прочно-красный F 534, 567, 571, 572, 686  
 Диаминный прочно-синий FFB 348  
 Диаминный прочно-фиолетовый BBN 561, 562, 1460  
 Диаминный прочно-фиолетовый RBN 561 и сл.  
 Диаминный синева-стальной LCC, 641  
 Диаминный синий AZ 1457—8, 1469  
 Диаминный синий 6G 1470 и сл.  
 Диаминный темно-синий 761  
 Диаминный фиолетовый N 567, 574  
 Диаминный черный ВН 671  
 Диаминный черный HW 644  
 Диаминный черный RO 567, 671  
 Диаминный ярко-рубиново-красный S 560  
 Диаминногеновый лазурно-голубой N 668  
 Диаминногеновый синий ВВ 668, 1470 и сл.  
 Диаминно-катехинный 3G 652  
 Диаминно-роза BD; BG 711, 712  
 Диаминно-роза FFB 1503  
 Дианизидиновый синий 803  
 Дианиловый желтый 3G; 5G 710  
 Дианиловый желтый GW; 3GW 654, 711  
 Дианиловый желтый R; RR и RRL 702, 710  
 Дианиловый коричнево-красный BD 649  
 Дианиловый оранжевый G 711  
 Дианиловый прочно-коричневый В 651  
 Дианиловый синий (голубой) G 575, 613, 683, 1458  
 Дианиловый синий R 567, 575  
 Дианиловый красный 2В 511, 568, 1456  
 N,N'-Диарилцианиновые красители 1324  
 Димазон 355  
 Диоксизинные красители 184, 901—906  
 o,o'-Диоксизинные красители 603, 682  
 Дисазокрасители 20, 106, 110, 113, 155, 159, 225, 233, 424, 464, 491, 518, 520, 522, 531, 535, 553, 554, 592—593, 598, 599, 616, 617, 713, 1396  
 из 4,4'-диаминодифенилсульфида 1471  
 из 4,4'-диамино-цис- и транс-стильбена 1463—1465  
 первичные 553—558, 610  
 Дисперсные красители 321, 330, 346, 727—735, 739  
 Дисперсоловый диазо-черный AS 727  
 Дисперсоловый желтый 3G 727 и сл.  
 Дисперсоловый прочно-красный R 728

## Указатель красителей

Дисперсола 727, 728, 739, 919  
 Дифениламинные красители 457  
 Дифенилметановые красители 286, 805—807, 1392  
 Дифениловый коричневый R 718  
 Дифениловый оранжевый RR 718  
 Дифениловый прочно-желтый 720  
 Дифениловый прочно-зеленый 5GL 533  
 Дифениловый прочно-красный 5B супра I 1461  
 Дифениловый прочно-серый B 567  
 Дифениловый прочно-черный 577  
 Дифениловый сине-черный 567  
 Дифенилхризол G 714, 718  
 Дифенилцитронин G 285, 717 и сл.  
 Дозамини 851  
 Дуразоловые красители 613  
 Дуразоловый красный 2B 1447  
 Дуразоловый прочно-голубой 2G 613  
 Дуразоловый прочно-синий GS 1511  
 Дуразоловый прочно-синий 8GS 1296, 1512  
 Дуразоловый прочно-голубой 10GS (для бумаги) 1296  
 Дуразоловый прочно-желтый 6G 1447  
 Дуразоловый прочно-рубиновый 613  
 Дуразоловый прочно-фиолетовый 2B 613  
 Дуразоловый серый RG 1447  
 Дураноловые красители 919  
 Дураноловый красный X3B 921  
 Дураноловый синий 921  
 Дураноловый синий B 288, 921  
 Дураноловый ярко-желтый 3G 921 и сл.  
 Дурановый ярко-синий CB 921  
 Дуриндоновые красители 1152  
 Дуриндоновый алый 3BS 1202  
 Дуриндоновый алый R 1190  
 Дуриндоновый алый V 1407  
 Дуриндоновый красный 3B 1184  
 Дуриндоновый синий 4B 1407  
 Жасмин 457  
 Железный буф 322  
 Желтый AB; OB 354  
 Желтый для ацетатного шелка 66833 737  
 Желтый для валки HG; H3G 697  
 Желтый для кожи GS 869  
 Желтый 5G для ситца 1269  
 Желтый для шелка GF 536 и сл.  
 Желтый G для шерсти и шелка 692  
 Желтый Марциуса 453, 1502  
 Желтый прочный к трению H5G 579  
 Жировой желтый 118, 536  
 Жировой желтый AB 539

Жировой красный XO 354  
 Жировой пунцовый 1502  
 Жирорастворимые красители 874  
 Замбези оранжевый R 711  
 Замбези черный D; V 562, 668  
 Зеленящий черный 891  
 Зеленый 2B 598  
 Зеленый BT 608  
 Зеленый GX 844  
 Зеленый IBA 334  
 Зеленый Биадшедлера 155  
 Зеленый пигмент 352 соль 450  
 Зеленый S для шерсти 200, 818 и сл.  
 Золотисто-желтый VIII 455  
 Золотисто-оранжевый III 455  
 Игеналевый желтый RR 699  
 Игеналевый коричневый 3G 455  
 Игеналевый коричневый IGG 554  
 Игеналевый коричневый IRB 611  
 Игеналевый коричневый IRBF 611  
 Игеналевый коричневый IRG 538  
 Изовиолантрон, см. Индантеновый фиолетовый R  
 Изорозиндулины 879  
 Имедиалевые коричневые 1224, 1227  
 Имедиалевые красители 1223—37  
 Имедиалевые синие 1232  
 Имедиалевые черные (восстановленные) 1237  
 Имедиалевый бордо G 1227  
 Имедиалевый желто-коричневый G 1223 и сл.  
 Имедиалевый желто-коричневый G 26 1225  
 Имедиалевый желто-коричневый GL 1226  
 Имедиалевый желто-коричневый O 1225  
 Имедиалевый желто-оливковый G 1223 и сл.  
 Имедиалевый желто-оливковый 3GR 1223  
 Имедиалевый желтый D 1221—22, 1225  
 Имедиалевый желтый FR; FRR 1225 G 1223, 1225 GG 1225, 1249, 1256 3GT 1225 R экстра 1225 RR; RT; RT экстра; 4T экстра; 6RT экстра 1223, 1225  
 Имедиалевый зелено-желтый G 1223, 1225  
 Имедиалевый зелено-синий CV 1232

Имедиалевый зеленый BB; BT экстра 1233 и сл.  
 Имедиалевый зеленый G; GG 1233  
 Имедиалевый зеленый GG экстра 1234  
 Имедиалевый зеленый МК экстра 1235  
 Имедиалевый индон 1240, 1251  
 Имедиалевый индон B; R2R 1231  
 Имедиалевый индон BBF и IBN 1232  
 Имедиалевый индон IBN 1240, 1252  
 Имедиалевый индон фиолетовый B 1229  
 Имедиалевый индоген BT 1232  
 Имедиалевый индоген RCL 1232  
 Имедиалевый катеху BF; 2RL; 4RL 1224, 1226  
 Имедиалевый каштановый B 1227  
 Имедиалевый кориф B 1229  
 Имедиалевый коричневый BR; T 1224, 1226  
 Имедиалевый красно-коричневый 3B; CL3R и CL4B; 6R 1227  
 Имедиалевый новый синий 5R; BL; FBL; G; 3GL; 4GL; 6GL 1232, 1233  
 Имедиалевый оливковый 3B; FF; FF экстра; 2G; GN; B 1223 и сл.  
 Имедиалевый оранжево-коричневый RL 1224  
 Имедиалевый оранжевый 1256  
 Имедиалевый оранжевый C; FR; RRT; RRT экстра 1222—3, 1225  
 Имедиалевый прочно-светло-серый B 1235  
 Имедиалевый прочно-темно-коричневый B 1226  
 Имедиалевый прямой синий B экстра; LR экстра; 3RL 1230  
 Имедиалевый пурпурный C 1228  
 Имедиалевый синий 1266  
 Имедиалевый синий B; C; RL 1230  
 Имедиалевый темно-зеленый B 1224, 1233  
 Имедиалевый темно-коричневый A 1224, 1226  
 Имедиалевый темно-коричневый GL; R; S 1226  
 Имедиалевый темно-фиолетовый S 1227  
 Имедиалевый фиолетовый 2B; 3BL; B 1229, 1231  
 Имедиалевый хром-синий 1232  
 Имедиалевый черно-коричневый A; G; GN 1226  
 Имедиалевый черный 1217 и сл.  
 Имедиалевый черный AWL экстра 1236  
 Имедиалевый черный GF 22, 1230

Имедиалевый черный FF экстра 1213, 1235  
 Имедиалевый черный ML экстра прочный; MO; MOR; MORR экстра прочный 1236  
 Имедиалевый черный NN 1235  
 Имедиалевый черный V экстра 1235, 1256  
 Имедиалевый чисто-синий 23, 1231, 1240, 1270—54, 1264 и сл.  
 Имедиалевый ярко-зеленый B; G, 5G 1233 и сл.  
 Имедиалевый ярко-синий CLR 1231  
 Имперский фиолетовый 19  
 Индантеновые красители 38, 1152, 1259 для печати 1152  
 Индантеновый алый B 1027, 1184, 1202  
 Индантеновый алый G 1093  
 Индантеновый алый GG 25, 26, 1361—64, 1422  
 Индантеновый алый R 1361, 1422  
 Индантеновый алый GK; RM; RMGK 1097  
 Индантеновый бирюзово-голубой GK; 3GK 1059—1061  
 Индантеновый бирюзовый 1421  
 Индантеновый бордо B 1027—29, 1362  
 Индантеновый бордо B экстра 1027  
 Индантеновый бордо BB 1057  
 Индантеновый бордо RR 1095, 1362 и сл.  
 Индантеновый желтый BY 1012  
 Индантеновый желтый FFRK 997, 1030—32, 1036, 1403, 1407, 1408, 1412, 1416—18, 1421, 1426  
 Индантеновый желтый G 22, 1130, 1135, 1202, 1422  
 Индантеновый желтый 6GD 1357, 1408  
 Индантеновый желтый GF 1112, 1276, 1277, 1405, 1407, 1408, 1413, 1422  
 Индантеновый желтый GGF; 3GF 1013 и сл., 1021, 1105, 1407, 1408, 1420  
 Индантеновый желтый GK 22, 1013, 1016, 1408, 1420, 1442  
 Индантеновый желтый 4GK 1139, 1140, 1408, 1424 и сл.  
 Индантеновый желтый 5GK 1012, 1013, 1405, 1407, 1408, 1420  
 Индантеновый желтый 7GK 979, 1139, 1140, 1406—08, 1424 и сл.  
 Индантеновый желтый GN экстра 1067  
 Индантеновый желтый GOK 1095, 1407

Индантеновый желтый GOW 1095  
 Индантеновый желтый GT 1424  
 Индантеновый желтый R 1135  
 Индантеновый желтый 3R 1038  
 Индантеновый желтый 3RT 1038, 1407, 1408, 1415, 1421  
 Индантеновый зеленый В 22, 1076, 1106  
 Индантеновый зеленый 4G 1062 и сл.  
 Индантеновый золотисто-желтый GK 24, 997, 1093—95, 1202, 1403, 1408, 1425, 1442  
 Индантеновый золотисто-желтый RK 1094, 1095, 1179, 1202, 1407, 1408, 1442  
 Индантеновый золотисто-оранжевый G 22, 1090—92, 1405, 1408, 1412, 1442  
 Индантеновый золотисто-оранжевый 3G 1033, 1034, 1037, 1407, 1421 и сл.  
 Индантеновый золотисто-оранжевый GN 1067  
 Индантеновый золотисто-оранжевый R 1093  
 Индантеновый коринф RK 1025  
 Индантеновый коричневый В 1362  
 Индантеновый коричневый BR 1039, 1202, 1407, 1421  
 Индантеновый коричневый FFR 1037, 1421  
 Индантеновый коричневый G 1014 и сл.  
 Индантеновый коричневый GK 23, 1038  
 Индантеновый коричневый 3GT; NGR; IVGK 1065 и сл.  
 Индантеновый коричневый NG 1127  
 Индантеновый коричневый R 1015, 1031, 1037, 1190, 1191, 1421  
 Индантеновый коричневый 3R для печати 1190 и сл.  
 Индантеновый коричневый 5R для печати 1363  
 Индантеновый коричневый RRD 32, 1185, 1187, 1202  
 Индантеновый коричневый TM 1095  
 Индантеновый красно-коричневый GR 1034, 1038  
 Индантеновый красно-коричневый R 1064  
 Индантеновый красно-коричневый 5RF 1037, 1362  
 Индантеновый красно-коричневый RR 1127 и сл.  
 Индантеновый красно-фиолетовый RH 1183, 1184, 1202

Индантеновый красно-фиолетовый RPK 1053, 1054, 1065  
 Индантеновый красно-фиолетовый RRN, 23, 1053, 1183 и сл.  
 Индантеновый красный В 989  
 Индантеновый красный ВВ, производные 1044  
 Индантеновый красный ВК 1014 и сл.  
 Индантеновый красный BN 22, 23, 1421  
 Индантеновый красный FVB 1044—46, 1202  
 Индантеновый красный G 22, 23, 1026  
 Индантеновый красный GG 25, 1360—61, 1412, 1422  
 Индантеновый красный 5GK 1014, 1015, 1421  
 Индантеновый красный R 1026  
 Индантеновый красный RK 1052, 1057, 1058, 1421, 1442  
 Индантеновый морской синий R; RB 26, 38  
 Индантеновый оливково-зеленый В 1104, 1141, 1143, 1203, 1413 серусодержащий аналог 1146  
 Индантеновый оливково-зеленый GB 1123 и сл.  
 Индантеновый оливково-зеленый GG 1122  
 Индантеновый оливково-коричневый GB 1122  
 Индантеновый оливковый 3G 1268  
 Индантеновый оливковый GB 1122  
 Индантеновый оливковый R 23, 1015, 1026, 1037, 1041  
 Индантеновый оливковый T, 1123, 1124, 1203  
 Индантеновый оранжевый FFRK 1015, 1043  
 F3R 1058, 1059, 1421  
 GG 1014, 1408, 1421  
 4R 1093, 1202, 1408, 1422  
 7RK 1026  
 2RN 1038  
 RR 1038, 1056, 1057, 1408, 1421  
 RPK 1015, 1407, 1421  
 RRT 1093, 1104, 1408, 1422  
 6RTK 1023, 1407, 1410, 1421  
 Индантеновый прямой черный В 1108  
 ВВ 1141  
 R 1108  
 RB 1093, 1108  
 Индантеновый пурпурный R для печати 1184, 1185, 1202  
 Индантеновый розовый В; FBVL 1054, 1407

Индантеновый розовый FFB для печати 1184  
 Индантеновый рубиновый В 1044, 1048  
 R 1137, 1412  
 Индантеновый серый 3B 1108  
 6B 1185  
 BG 1098  
 3G 1109  
 K 1027  
 M 1138 и сл.  
 MG 1139  
 Индантеновый сине-бирюзовый GK; 3GK 26  
 Индантеновый сине-зеленый FFB 1274  
 Индантеновый синий 22, 23, 379, 987, 1027, 1104, 1130, 1157, 1422  
 Индантеновый синий В для печати 1178, 1203  
 Индантеновый синий BC 1077, 1079 и сл.  
 BCS 1077  
 CLB 1048 и сл.  
 CLG 1044, 1048 и сл.  
 FG для печати 1060  
 3G 1076  
 5G 1076  
 GC 1077, 1203  
 GCD 1077, 1080  
 3GF 1076  
 GG для печати 1192, 1193, 1203  
 GGSL 1383  
 GGSLC; GGSP (для лаков) 1075  
 8GK 1061  
 R 874, 1068, 1417  
 R для печати 1192  
 3R для печати 1263  
 RC; RCL 1077  
 RNS 1068  
 RK 1080  
 RS 1068, 1075 и сл.  
 RSN 288, 1060, 1068, 1075  
 Индантеновый темно-коричневый NR 1124  
 5R 1179  
 Индантеновый темно-синий BO 22, 1104, 1113, 1203  
 BT 1119 и сл.  
 GB 1104  
 GBE 1268  
 Индантеновый фиолетовый В экстра 1118  
 Индантеновый фиолетовый BBF для печати 1177, 1178, 1202  
 BBK 1421  
 BN 1057, 1474  
 FFBN 1057, 1208

Индантеновый фиолетовый R 22, 23, 1118  
 RK 1025  
 RN 22, 23, 1057 и сл.  
 RR 1118  
 RPK 1059  
 RT 1105  
 Индантеновый флотский синий BF 1104 и сл.  
 G 1112 и сл.  
 R 1138 и сл.  
 RB 1105  
 Индантеновый хаки 2G 32, 1407  
 GG 23, 24, 1031, 1032, 1039, 1040, 1066, 1421, 1473  
 GR 1066  
 Индантеновый черный В; ВВ 1106  
 В для печати 1193, 1203  
 BCL для печати 1178  
 BGA 1104, 1106  
 BGL для печати 1203  
 BL для печати 1178, 1179, 1193, 1203  
 F для печати; TL для печати 1179  
 Индантеновый ярко-алый RK 1001, 1081  
 Индантеновый ярко-зеленый В 1109, 1110, 1112  
 FFB 1109, 1112  
 4G; GG 1112  
 Индантеновый ярко-оранжевый GK 25, 26, 1096—97, 1407—08, 1422  
 GR 25, 26, 1361—63, 1407—08, 1422  
 RK 22, 1096—97, 1202, 1407—08, 1422  
 Индантеновый ярко-розовый 3B 1183—84, 1202  
 BBL 1054, 1421  
 BL 1055 и сл.  
 R 989, 1056, 1182, 1202  
 Индантеновый ярко-синий 3G 1076  
 4G 1304  
 R 1075 и сл.  
 RS 1076  
 Индантеновый ярко-фиолетовый 3B 1118, 1202  
 BBK 1016  
 F3RK 1016 и сл.  
 2R; 4R 1202  
 RK 1016  
 RR 1118  
 Индантрон см. Индантеновый синий



Индиго 17, 21, 22, 24, 32, 69, 163, 166, 176, 289, 333, 334, 740, 916, 987, 1001, 1148—63, 1164—70, 1189, 1195—98, 1202, 1221, 1401, 1525, 1528, 1531 и сл.  
анализ 1163  
галонирование 1165 и сл.  
крашение 1195 и сл.  
лейкосоединение см. Лейкоиндиго  
методы кубования 1195  
нафталиновые аналоги 1169  
нитрованье 1167  
окисление 1170, 1197  
производные 1165—69, 1172  
промышленные синтезы 1160—63  
строение 1153 и сл.  
сульфирование 1165  
цис- и транс-формы 1157 и сл.  
Индиго R (MLB и BASF); RB; RR 1167  
Индиго Байера 1154  
Индиго желтый (Камферол) 1148  
Индиго желтый 3G 1167 и сл.  
Индигозолъ AZG 1193, 1203  
04B 1198, 1201—202, 1507  
04G 1202  
O 289, 334, 1198, 1201—202, 1208, 1507  
OR 334, 1202  
Индигозолъ алый HB; IB 1202  
Индигозолъ желтый; HCG; 12G 1202  
Индигозолъ желтый V 1012  
Индигозолъ зеленый AB; IB (IBA); IE3B 1203  
13G 1201, 1203  
1GG 1203  
Индигозолъ золотисто-желтый IGK; IRK 1202  
Индигозолъ коричневый  
IBR 1201 и сл.  
IRRD 1202, 1208  
IVD 1185, 1202  
RRD 1185  
Индигозолъ красно-фиолетовый IRH 1202  
Индигозолъ красный HR 1202  
Индигозолъ красный IFBB 1201—02, 1210  
Индигозолъ оливково-зеленый IB 1203, 1210  
Индигозолъ оранжевый HR 1202  
Индигозолъ пурпурный AR, IR для печати 1202  
Индигозолъ розовый IR экстра 1202  
Индигозолъ серый IBL; IN 1203  
Индигозолъ сине-черный IRD 1203  
Индигозолъ (синий) 06B 1202  
Индигозолъ синий HB; IB для печати 1203

Индигозолъ синий (голубой) IBC 1078, 1199—201, 1203, 1208, 1210  
Индигозолъ синий ICG для печати (голубой AGG) 1203  
Индигозолъ синий ICS 1203  
Индигозолъ фиолетовый ABBF; ARR; IBBF для печати 1202  
Индигозолъ фиолетовый IRR 1178  
Индигозолъ фиолетовый IRR для печати 1202  
Индигозолъ черный IB для печати 1203  
Индигозолъ ярко-оранжевый IRK 1202—03  
Индигозолъ ярко-розовый I3B 1202  
Индигозолъ ярко-розовый IR экстра 1507  
Индигозолъ ярко-фиолетовый I4B; I4R 1202  
Индигоидные красители 22, 23, 289, 319, 320, 323, 334, 335, 1148—49, 1170, 1180, 1192, 1194—96, 1198—99, 1205, 1208, 1485  
в водорастворимой форме 1196  
для ацетилцеллюлозы 1169  
индигозоли 1198  
классификация и номенклатура 1149—52  
лейкосоединения 1195  
применение 1195—96  
разложение 1194—95  
светопрочность 1401  
Индигокармин 352, 354, 1165, 1487, 1504, 1532  
Индиго коричневый 1148  
Индиготин см. Индиго  
Индиго экстракт см. Индигокармин  
Индиго яркое B; 4B; 4G 1165—67  
Индийский желтый 457, 536  
Индирубин 1148, 1150, 1158—59, 1169—70, 1189  
Индоиновый синий 878  
Индоиновый синий R 585  
Индокарбоновый CL 1237, 1251, 1255  
Индокарбоновый CL высшего сорта для печати 1238  
Индокарбоновый CLG 1237  
Индокарбоновый IB для печати 1238  
Индокарбоновый SN 1237  
Индокарбоновый яркий CLB 1238  
Индофениновый синий (Индофенин) 886, 1172  
Индофеноловый синий 874  
Индофеноловые красители 1379, см. также Индофенолы в Предметном указателе  
Индофенолы осерненные 1260—68  
Индохромоген S 910  
Индоцианин 6B 882

Индаулин 19, 871  
Индаулин B; 3B; 6B 885 и сл.  
Индаулиновый алый 875, 876, 880  
Индаулины 351, 535, 876, 885, 886, 1521  
Иодиния 892 и сл.  
Иодный зеленый 19  
Ионаминовый A; B 725—727  
Ионаминовый желтый MA 726  
Ионаминовый красный KA 725  
Ионаминовый оранжевый CB 725  
Ионаминовый черный AS 727  
Ионаминовый чисто-голубой R и G 919  
Ионамины 25, 724 и сл.  
Истон-красители для ацетата целлюлозы 734  
Итальянский зеленый 1233

Каледоновый желтый  
G 1135, 1406—07, 1412, 1416  
3G 1013, 1407, 1420, 1508, 1512  
4G 1013, 1415, 1420  
5G 1404, 1407, 1416, 1473  
GN 1415  
4GS 1408  
5GS 1202  
2R 1473  
2RS; 5RS 1408  
Каледоновый зеленый 2B; RC 1076 и сл.  
Каледоновый золотисто-желтый GK 1416  
Каледоновый золотисто-оранжевый G 1407, 1415, 1508, 1512  
Каледоновый золотисто-оранжевый 3G 1408, 1415, 1473  
Каледоновый красно-фиолетовый 2RN 1053 и сл.  
Каледоновый красный BN 1407, 1415  
Каледоновый красный BNS 1508  
Каледоновый красный FF 1016  
Каледоновый красный 2G 1360, 1407, 1412  
Каледоновый красный 5G 1014, 1407  
Каледоновый красный X5B 1015, 1407, 1421  
Каледоновый мингский синий X 1119  
Каледоновый нефритово-зеленый 24, 289, 761, 1079, 1110, 1115, 1269, 1276, 1405, 1442, 1472—73, 1508, 1512  
Каледоновый нефритово-зеленый 3B 1203  
Каледоновый нефритово-зеленый 3BS 1109  
Каледоновый нефритово-зеленый G; 2G 1112, 1407, 1415

Каледоновый нефритово-зеленый 2GS 1203  
Каледоновый нефритово-зеленый X; XN 1109, 1203, 1415, 1418  
Каледоновый оранжевый 4R 1407, 1422  
Каледоновый оранжевый RRT 1407, 1415, 1422  
Каледоновый прямой черный AC 1108  
Каледоновый розовый RL 1415  
Каледоновый синий  
BCD 1077  
3G 1076  
GC 1077  
GCD 1077, 1079  
GCP 1077, 1415  
R 1418  
RC 1077—79, 1203  
RN 1415  
Каледоновый темно-коричневый 2G 1415  
Каледоновый темно-синий  
BM 1104  
G1112  
MBA 1415  
2R 1104  
Каледоновый черный 2BM 1106  
Каледоновый черный NB 1106  
Каледоновый ярко-красный 3B 1044  
Каледоновый ярко-оранжевый 4R 1093  
Каледоновый ярко-оранжевый 6R 1415  
Каледоновый ярко-пурпурный 4R 1118, 1508, 1512  
Каледоновый ярко-синий 3G 1076  
Каледоновый ярко-синий R 1407  
Каледоновый ярко-синий RN 1075  
Калькозолы 1152  
Калькозоловый желтый 5G для печати 1269  
Кальколонды 990  
Калькодул синий 4GL 1448  
Кампешово-черный 1528  
Капри-синий 420, 895  
Карбазоловый желтый 579  
Карбантрены 990  
Карбантреновый желтый G 1135  
Карбантреновый черный B 1106  
Карболановые красители 26, 548 и сл.  
Карболановый желтый 3GS 548, 698  
Карболановый зеленый GS 984  
Карболановый малиновый BS 548  
Карболановый розовый BS 1482  
Карболановый синий BS; RS 984  
Карболановый фиолетовый 2R; 2RS 984, 986  
Кармозиноновый WS 549, 635 и сл.  
Кашу Лавалья 21, 1212



Киноварь масляная 802  
 Кислотно-протравные красители 304, 316, 319, 332, 486, 531, 584, 603, 837, 872  
 Кислотные азокрасители 26, 232, 530, 538, 540, 541, 545, 546, 549, 550, 558, 560, 563, 569, 572, 578, 579, 581, 583, 589, 605  
 Кислотные красители 19—21, 145, 183, 216, 283, 288, 304, 307, 310, 316, 317—319, 329, 331, 332, 335, 336, 338, 345, 531, 538, 540, 541, 545, 546, 549, 550, 554, 555, 558, 563, 569, 572, 578, 579, 583, 589, 598, 601, 605, 689, 695—699, 811, 812, 826, 828, 872, 955—86, 1476, 1478, 1479, 1481—82, 1485—87  
 агрегация на шерсти 1478  
 группы Малахитового зеленого 815  
 для шерсти 21, 116, 157, 185, 298, 308, 451, 454, 456, 459, 522, 535, 548, 554, 578, 589, 597, 1470 и сл.  
 на хлопке 531  
 ряда сафранинов, 881—884  
 тиазинового ряда 910  
 Кислотные трифенилметановые красители 38, 124, 162, 200, 221  
 Кислотный ализариновый бордо В 693  
 Кислотный ализариновый гранатовый R 594  
 Кислотный ализариновый желтый RC 353  
 Кислотный ализариновый зеленый В, 972  
 Кислотный ализариновый коричневый В; ВВ, 594  
 Кислотный ализариновый красный В; 3В; ВТ 550, 700  
 Кислотный ализариновый красный CN; G 693, 699  
 Кислотный ализариновый серый G 913  
 Кислотный ализариновый сине-зеленый L 598  
 Кислотный ализариновый синий В 31  
 Кислотный ализариновый синий GR 972  
 Кислотный ализариновый флавиновый GF; R 700  
 Кислотный ализариновый черный R 595  
 Кислотный ализариновый черный SE 584  
 Кислотный алый прочный к трению 578

Кислотный антраценовый коричневый 3G 550  
 Кислотный антраценовый коричневый K; M 595  
 Кислотный антраценовый коричневый KE 700  
 Кислотный антраценовый коричневый LE; RH; WSG 594  
 Кислотный антраценовый коричневый TBL 597  
 Кислотный антраценовый красный 3B 581, 582  
 Кислотный антраценовый красный 3BL 554  
 Кислотный антраценовый красный G 579  
 Кислотный желтый 535  
 Кислотный зеленый концентрированный F экстракрепкий 816  
 Кислотный коричневый EG; EGR для кожи 541, 648 R 554  
 Кислотный светопрочный желтый G 695  
 Кислотный прочно-фиолетовый ARR 1398  
 Кислотный прочно-фиолетовый 10B 829  
 Кислотный фиолетовый 6B 829 и сл.  
 Кислотный фиолетовый 4BL 278  
 Кислотный фиолетовый 6BN; 4R 832 и сл., 862  
 Кислотный фуксии 313, 1508, 1531  
 Кислотный хромовый желтый GL; 3GL 700  
 Кислотный хромовый зеленый G 595  
 Кислотный хромовый синий 3G; 2R; 5R 595  
 Кислотный хромовый фиолетовый В 595  
 Кислотный хромовый черный STC; STM 592  
 Кислотный черный 10B 31  
 Кислотный ярко-голубой В 816  
 Кислотный ярко-голубой R экстр 831  
 Китоновый желтый G 692  
 Китоновый желтый S 1482  
 Китоновый прочно-красный 4BL 547  
 Клайтон-желтый 353, 712  
 Колумбия бронзовый В 643  
 Колумбия катехиновый O 652  
 Колумбия катехиновый R 643  
 Колумбия коричневый R 643  
 Колумбия черный FF; FF экстр 501, 502, 647  
 Колумбия черный PB 650  
 Конго коринфский 513, 1459, 1505  
 Конго коринфский G 567, 573

Конго коричневый G; R 686  
 Конго красный 21, 23, 155, 221, 284, 316, 317, 324, 352, 511, 513, 532, 534, 566—568, 572—574, 665, 761, 1441, 1456, 1459—60, 1467, 1470, 1502—1505, 1510, 1512  
 Конго оранжевый G 571  
 Конго рубиновый 573, 1459  
 Копрантиновые красители 684  
 Кораллин 836  
 Кореллин 1305  
 Коряловые красители 1383  
 Коряловый оранжевый L 1383  
 Корифосфин O 868  
 Коричневый для ацетатного шелка 733  
 Коричневый для хлопка 1224  
 Коричневый для хлопка A; N 554, 559  
 Коричневый пигмент L 803, 878  
 Кохинский красный A 542  
 Крамзалавый желтый 589  
 Красители Вурстера 155  
 Красители группы Малахитового зеленого 811, 813—819  
 Розанпилина 811  
 Розоловой кислоты 811, 836—840  
 Фуксина 819—836  
 Красители для ацетатного шелка (ацетилацеллолозы) 26, 38, 39, 115, 117, 118, 128, 129, 283, 288, 298, 308, 311, 321, 338, 455, 521, 584, 724—739, 896, 901, 914, 919—935, 1174, 1486  
 бумаги 349, 806, 1067  
 волокна PC (ПзЦз) 1380  
 диагностки рака 577  
 кожи 209, 454, 455, 530, 535, 538, 541, 554, 593, 599, 612, 699, 868—870, 880, 888, 906  
 лаков 1382 и сл.  
 меха 129, 132, 214, 1366  
 пайлона 608, 920  
 окрашивания вискозы в массе 1382  
 шерлона 924  
 шелка 530, 535, 542, 578, 582, 593, 599, 602  
 шерсти 125, 159, 523—530, 540—542, 548, 556, 558, 563—565, 578, 582, 589, 590, 593, 599, 602, 922; см. также Кислотные красители для шерсти  
 Красители, идентификация, см. Предметный указатель Идентификация красителей  
 Красители из *o*-анилина 1437 и сл.

Красители из *γ*- и *η*-кислоты 1470  
 Красители из *J*-кислоты 23, 532, 551, 552, 557, 559, 575, 1466, 1467, 1470  
 Красители из 4-нитро-4'-аминосульбен-2,2'-дисульфокислоты 721 и сл.  
 Красители из *λ*-нитротолуол-*o*-сульфокислоты 713—717  
 Красители из селеназолантраона 1139  
 Красители класса Тиноидного алого 1189  
 Красители марки Модерн 897  
 Красители, применяемые в медицине 354, 355, 553, 814, 857, 865, 881, 896, 909, 914—18, 1355, 1356, 1502  
 Красители, производные  
*N*-аллилдропанина 1347—48, 1352  
 аминоазобензола и аминоазонафталина 558—67  
 8-*o*-антрахинонламбно-3',4'-фталонлакридидна 1083  
 антрахинона 1009—84  
 антраона 1085—1147  
 бензаптрона 1098—1125  
*n*-диалкиламиностирида 1339—40  
 акридонкарбазола 1041  
 2,4-диарилпирролов 1371—73  
 дифталоилбензодиазобензаптрацена 1083  
 индоленина 1334  
 мочевины 521, 653—656  
 нафтойной кислоты 1359  
 1,4-нафтохинона 1357 и сл.  
 пиридина и хинолина 1367—71  
 2-стирилоидола 1339  
 стирола 1380  
 циануровой кислоты 521, 657—664  
*N*-этилдропанина 1347 и сл.  
 Красители ряда антримидов 1018, 1023—27  
 Красители ряда Галлоцианина 894, 900  
 Красители ряда индо- и тиадианина 1333  
 Красители с высокой прочностью к валке и погу 985  
 Красители S. R. A. 727, 919  
 Красители-субстантивные к целлюлозе, строение 1450—75  
 Красители Супрафикс 993, 1005  
 Красители типа Ализаринового прямого синего 931  
 1-алкиламино-4-ариламиноантрахинонов 934  
 Аурамина 820  
 Виктория голубого 825  
 1,4-диарилламиноантрахинона 931  
 Карболоновых 984

## Красители типа

- Кристаллического фиолетового и Малахитового зеленого 822  
Метиленового синего 1250  
Плутеформового черного 678  
Солацетовых 929—931  
Чикаго синего 570
- Красители хромоксанового ряда 863  
Красители Цйба 1152  
Краски для цитологических работ 896  
Красно-фиолетовый для ацетатного шелка 733  
Красно-фиолетовый для Фанала 845  
Красный для ацетатного шелка 733  
Красный для сукна В; G; 2R 558  
Красный для шелка G 542  
Красящие вещества  
для камуфляжа 352  
для пищевых продуктов 353  
получаемые окислением на волокне см. Окисляемые красители
- Крезоловый красный 843  
м-Крезоловый пурпурный 843  
Крезоловый черный 6B, 556  
Крезолфталеин 842  
Криогеновые синие 1232  
Криогеновый желтый R 1223  
Криогеновый коричневый А 1224  
Криптоцианин 290, 1314—17  
Кристаллический алый 1532  
Кристаллический фиолетовый 21, 317, 355, 379, 405, 413—415, 444, 807, 808, 812, 822, 823, 988, 1399, 1400, 1506  
лейкосоединение 822, 823, 1400  
сульфирование 828
- Кристаллический фиолетовый 10B 823  
Кристаллический фиолетовый 5BO, 1505  
Кроциновый алый 3B, 499  
Кроциновый алый 7B; 10B 559  
Кроциновый алый 3BX 542  
Кроциновый яркий В 1382  
Ксантоновые красители 286, 851—864, 871  
Ксаптоацианин 1309 и сл.  
Ксаптопурпурин 949, 951  
Ксеиноцианин 1317 и сл.  
Ксиленовый голубой VS 817 и сл.  
Ксиленовый прочно-желтый 2G 529, 695 и сл.  
Ксиленовый светопрочный желтый 696  
Ксиленовый синий 843  
Ксиленовый цианол FF 352  
K1945 1334 и сл.  
Кубовые красители 23—26, 31, 36, 58, 69, 78, 116, 177, 182, 183, 188, 288, 301, 307, 311, 318, 319,

## Кубовые красители

- 327, 329, 333, 335, 338, 340, 342, 345, 350, 351, 1149, 1152, 1198—99, 1201, 1204—1208, 1259, 1478, 1533  
абсорбция хлопком лейкосоединений 1475  
ацилирование 1206  
восстановление 1198  
идентификация 1210  
лейкосоединения 1207, 1483  
обесцвечивание 1007  
производные фталоцианинов 1304  
химическое строение активных форм 1419—28  
хроматографирование 1507 и сл.
- Кубовый желтый GC 32  
Кубовый коричневый 1VD 1183  
Кубовый красный 3B 32  
Кубовый оливково-зеленый P409 1146  
Кубовый оранжевый R 32  
Кубовый синий 2BD 349  
Кубовый синий 3G 23  
Кубовый фиолетовый BN 349  
Кубовый фиолетовый RR 1178  
Кумасси красный G 1480  
Кумасси морской голубой 332  
Кумач 740, 784, 938, 1382; См. также Турецкий красный и Ализариновый красный  
Куркумин S, 714—16  
Курпрофениловые красители 684  
Курпрофиксовые красители 683
- Лаки 24, 350, 351, 449, 452, 454, 542, 544, 550, 580, 607, 811, 815, 836, 1523  
ализарина 948, 1529  
антрахиноновых красителей, хромовые, 970  
бариевые 542—544  
железные 450—452  
кальциевые 544  
кобальтовые 450, 623  
1-нитропропановых аралидов  
2-оксн-3-нафтойной кислоты 452  
трифенилметановых, ксантановых и др. красителей. 843—846  
фаналевые см. Фаналевые лаки.
- Лаковые пигменты 208, 542, 840  
Лаковый бордо BN 544  
Лаковый красный C; D; P 543  
Лаковый красный тонёр LCD; LCL 543  
Ланазолевые красители 602  
Ланазолевый фиолетовый R 602  
Ланафуксин 6B, 545 и сл.  
Ланацильный синий BB(C) 217  
Ланацильный фиолетовый BF 545  
Ледяной ярко-голубой 815

- Ледяные красители 24, 318, 740; см. также Азоидные красители  
Лейкогаллоцианин 897  
Лейкоиндиго 333, 1153, 1163—64, 1206, 1416, 1453, 1471  
соли дисульфозофира 1197 и сл.  
сухое 1197  
Лейкотининдиго 1189, 1471  
Лейкохинизарин 117, 129, 241  
Литоль бордо В; R 559  
Литоль красный 3G; GG; R543  
Литоль прочно-алый GRN; R; RB; RN 802  
Литоль прочно-алый TRN 1383  
Литоль прочно-желтый GG; R 457, 801  
Литоль прочно-красный тонёр В; R 802  
Литоль прочно-оранжевый 3GL; RN 801  
Литоль рубиновый 3B; BN; BK; GK 543 и сл.  
Люминесцентные красители (Люмогены) 352  
Люмогеновый волно-голубой 1380 и сл.  
Люмогеновый желтооранжевый 1381  
Люмогеновый L желтый 1381  
Люмогеновый L красно-оранжевый 1143, 1380  
Люмогеновый L синий 1380  
Люмогеновый ярко-желтый 1381  
Люмогеновый ярко-зеленый 1381

Ma 1088, 1348—50

Ma2116 1325

Магдала красный 879

Магента 19, 35, 286, 317; см. также Фукси

Малахитовый зеленый 20, 161, 286, 313, 355, 406, 410, 411, 413—416, 420, 426—428, 435, 444, 812—815, 823, 1398—99, 1505, 1510, 1531 и сл.  
карбинольное основание 813 и сл.  
лейкооснование 813, 814, 1400, 1417

Манчестерский желтый 354, 453

Медно-красный N 595, 629

Медно-хромовые комплексы 610

Медные комплексы 602, 610, 611, 621  
прямых красителей для хлопка 612—619, 681, 703 и сл.

Меланогеновый синий 1232

Меркурохром 355, 857

Мероцианин 433, 1342—52

Металлизируемые красители 602, 615, 619

Металлические комплексы красителей 620

- Металлические комплексы для крашения кожи 611 и сл.  
для нейтрального крашения 607 и сл.  
Метанilloвый желтый 20, 126, 251, 460, 537  
Метанilloвый желтый YK 1480  
Метахромовые протравные красители 213, 598  
Метахромовый бордо R 598  
Метахромовый бриллиантовый синий BL 638  
Метахромовый коричневый В; BC; EB 597 и сл.  
Метахромовый красный BB, 5G 701  
Метахромовый оливково-коричневый 2G 597  
Метахромовый оранжевый 3R 589  
Метахромовый сине-черный G 598  
Метахромовый фиолетовый 2R 838 и сл.  
Метиленовые фиолетовые красители 878  
Метиленовый голубой (синий) 20, 123, 287, 317, 352—354, 382, 420, 426, 444, 871, 907—910, 1212, 1249, 1251, 1399, 1505, 1510, 1522, 1530—32  
бихромат 908  
лейкопроизводное 1427  
тиосульфатный метод получения 907  
Метиленовый голубой 2AM; MT; NN 909, 910  
Метиленовый голубой D 1505  
Метиленовый зеленый 910  
Метиленовый фиолетовый 1250  
бромированный 1265  
Метиловый зеленый 415, 823, 824, 1400  
Метилловый красный 352, 406, 536, 1413, 1504  
Метилловый оранжевый 352, 406, 536, 1504  
Метилловый фиолетовый 19, 31, 317, 355, 822, 823, 1400, 1506, 1532  
сульфирование 828  
Метилловый фиолетовый В экстра высококонцентрированный 844  
Метилловый фиолетовый N синий 844 и сл.  
Метилловые красители 39  
Микадо желтый G 715 и сл.  
Микадо оранжевый 21, 715 и сл.  
Минеральные красящие вещества (пигменты, лаки) 301, 322, 1392, 1528  
Мовенн 17—19, 871, 878, 1306  
Модери Азурин DH 898  
Модери гетлотроповый DH 897 и сл.  
Модери синие 898

Модерн фиолетовый N 897  
 Монастралевый прочно-голубой B 1295, 1302  
 Монастралевый прочно-голубой (проч-но-синий) BS 26, 290, 1278, 1289  
 Монастралевый прочно-голубой G; 1294 и сл.  
 Монастралевый прочно-голубой VS в пасте 1296  
 Монастралевый прочно-зеленый G 1295  
 Моноазокрасители 463, 515, 516, 518—520, 522—525, 529, 535—553, 592, 600, 612, 613, 615, 616, 618  
 Монозоль прочно-голубой 2GS 1297  
 Монохромовый синий R 598

Нафтазарин 97, 288, 353, 635, 912—914; 1232  
 Нафталиновый желтый NN 709  
 Нафталиновый зеленый V 76, 818, и сл.  
 Нафталиновый оранжевый G 1480  
 Нафтаминовый коричневый 4G эк-стра 643  
 Нафтаминовый прочно-черный RS 650  
 Нафтаминовый прямой коричневый V 643  
 Нафтаминовый синий PBF 575  
 Нафтиламиновый коричневый 542  
 Нафтиламиновый черный D 563 и сл.  
 Нафтиламиновый черный 5GL 556  
 Нафтиленовый красный 568, 578  
 Нафтогеновый синий B; RR 667, 669  
 Нафтогеновый синий 2R 1471  
 Нафтол AS 24, 25, 32, 179, 264, 265, 285, 741, 744, 746, 761—763, 765, 766, 769, 770, 773—776, 779, 783, 786, 788, 790, 798, 801—803, 1471  
 производные ряда 180  
 азосоставляющие типа 178

Нафтол  
 AS—BG 744, 766, 782, 783, 788, 790, 803  
 AS—BO 744, 761, 763, 766, 779, 780, 783, 790, 803  
 AS—BOX 788  
 AS—BR 744, 766, 768, 773, 779, 783 и сл.  
 AS—BS 744, 747, 761, 766, 769—771, 783, 788, 803  
 AS—BT 744, 782—784, 791, 803  
 AS—D 32, 744, 761, 766, 779, 783, 788, 790, 802 и сл.  
 AS—DB 744  
 AS—E 744, 766, 770, 781—783, 802  
 AS—G 25, 285, 743, 745—747, 761—764, 766, 768, 780, 783,

Нафтол  
 784, 788, 790, 797, 801, 1411, 1471  
 AS—GR 191, 744, 749, 758, 761, 762, 766, 770, 773, 783, 790  
 AS—ITR 744, 748, 761, 762, 766, 771, 779, 781, 783, 790, 791, 803  
 AS—LB 744, 748, 761, 762, 766, 768, 782—784, 788, 790, 791, 803  
 AS—LC 744, 766, 781—783, 790  
 AS—LG 743, 745, 748, 780, 783 и сл.  
 AS—L3G 150, 743, 745, 748, 780—784  
 AS—L4G 743, 745, 748, 761, 762, 773, 779, 781—784, 790, 1471  
 AS—LT 744, 748, 761, 766, 768, 782, 783, 788, 790  
 AS—OL 744, 761, 766, 768, 771, 779, 781—783, 788, 790, 802  
 AS—PH 786, 788, 790  
 AS—RL 744, 761, 766, 770, 771, 779, 781—783, 788  
 AS—S 744, 749—751, 761, 782—784  
 AS—SW 32, 744, 761—763, 766, 770, 773, 779, 782—784  
 AS—SR 744, 748, 761—762, 766, 770, 773, 782—784, 791  
 AS—SW 32, 744, 761—763, 766, 773, 774, 779, 783, 1377  
 AS—1R 744, 761, 762, 766, 771, 779, 782—784, 802  
 3B и BD 740

Нафтоловый желтый S 145, 198, 199, 284, 353, 354, 453, 1395, 1487—88, 1531 и сл.  
 Нафтоловый зеленый B 451, 1509  
 Нафтоловый сине-черный B 22, 458—460, 503, 504, 509, 555, 556, 1510  
 Нафтоловый черный B 564, 1470  
 Нафтофлавиндулины 880  
 Нафтохиноновые красители 288, 911  
 Национальный растворимый синий 2B экстра 313  
 Небесно-голубой B 898  
 Небесно-голубой (синий) FF 533  
 абсорбция целлюлозой 1440, 1444  
 агрегирование 1441  
 теплота крашения хлопка 1448  
 Небесно-голубой мета 898  
 Небесный бензо-голубой 1457  
 Нейтральный красный 875  
 Нейтральный серый G 562  
 Нейтральный синий 879 и сл.  
 Неогенолы 791  
 Неокотоны 791 и сл.  
 Неолановые красители 24, 332, 451, 531, 601, 602, 605, 609

Неолановый желтый GR; R 605  
 Неолановый красный B 603, 605, 609, 1510  
 Неолановый красный R 605  
 Неолановый синий B; G; 2G 603, 605  
 Неопроитозил 355, 553  
 Неотропин 553  
 Неоцианин 1315—16, 1332  
 Неоцианины 1308  
 Нептуновый голубой BR 817  
 Нептуновый зеленый SBX 316  
 Нептуновый синий 279  
 Нерастворимые азокрасители 21, 725, 727  
 Нероловый B; 2B 564  
 «Несимметричные вторичные диазо-красители» 558  
 Нигрозин 31  
 Нигрозин C новый 887  
 Нигрозины 351, 376, 887 и сл.  
 Нильский голубой 1531  
 Нильский голубой A; 2B; BX 895, 896  
 Нитразол C 130, 265  
 Нитразол CF экстра 755  
 Нитразол CFK экстра 754 и сл.  
 Нитразоловый черный M 565  
 Нитрил 455  
 Нитроаминовый красный 25, 261  
 Нитрозокрасители 284, 449  
 Нитрозо-синий 396 и сл.  
 Нитрокрасители 283, 284, 453, 455 и сл.  
 светопрочность 1395  
 Новый V 818  
 Новый азофлавин 3R 536  
 Новый красный 5R 558  
 Новый метиленовый голубой (синий) 909  
 Новый метиленовый синий GG 895  
 Новый прочно-синий F 895  
 Новый синий B 895  
 Новый синий B; R 894, 895  
 Нормальный желтый 3GL 693

Окисляемые красители 321, 1365—1367; см. также Черный анилин и Красители для меха  
 Оксаниновые красители 20, 287, 871, 872, 894—901, 1506, 1523  
 Оксаниновый бордо B 573  
 Оксаниновый коричневый B; GRX; GX 643  
 Оксаниновый красный 3B 573  
 Оксаниновый синий B 575  
 Оксаниновый синий R 669  
 Оксаниновый темно-коричневый BG 643  
 Оксаниновый фиолетовый B 669

Оксаниновый ярко-красный B 572  
 о-Оксисазокрасители 20, 464, 497, 499, 513, 524, 534, 550, 587, 591, 602, 612, 1503  
 Оксидиамминовый коричневый G 643  
 Оксидиамминовый черниль T 650  
 о-Окси-о'-карбокисазокрасители 682  
 Октакисазокрасители 652  
 Оптически активные красители 1459  
 Оранжевый I 354, 539, 1487—88  
 Оранжевый II 20, 31, 458, 460, 539, 1412, 1509—10, 1532  
 Оранжевый IV 20, 353, 457, 524, 536 и сл.  
 Оранжевый D 2719 (PC Оранжевый) 1380  
 Оранжевый G, GG 540, 1482  
 Оранжевый GG 540  
 Оранжевый R 23 539  
 Оранжевый SS 354  
 Оранжевый для сукна 567  
 Оранжевый прочный к трению 590  
 Оранжевый прочный к трению GN 540  
 Орема красители 344  
 Основание  
 азокармина 881  
 азокрасного RBS; RC 790, 791  
 азосинего MG\*; BD; RR\* 790, 791  
 дифенилового черного 126  
 имедиалевого оранжевого FR; FRR 1225  
 имедиалевого нового синего G 1262  
 имедиалевого фиолетового B 1262  
 индулина 5BM 885  
 индулина NF; RM 887  
 кислотного фиолетового 4R 862  
 нигрозина C 887  
 нигрозина CF нового 887  
 прочно-алого B, 754  
 прочно-алого G 131, 216, 754, 766, 783, 801 и сл.  
 прочно-алого GC 754  
 прочно-алого GG 105, 285, 754, 761, 766, 780, 781, 788, 790, 795, 801—803  
 прочно-алого GGS; LD 783  
 прочно-алого LG\* 754, 757, 781, 798, 802  
 прочно-алого R 147, 148, 754, 761, 766  
 прочно-алого RC, 783 754  
 прочно-алого TR 754, 761, 766, 783  
 прочно-алого VD 754—756, 781, 783

Основание  
 прочно-бордо BD 754, 757, 781, 783, 761  
 прочно-бордо GP 148, 754, 761 762, 766, 780, 783, 801, 803  
 прочно-гранатового B 112, 155, 755  
 прочно-гранатового GB 755  
 прочно-гранатового GBC 535, 755, 783, 802  
 прочно-гранатового GC 755, 783  
 прочно-желтого G 105, 754, 783, 802  
 прочно-желтого GC 754, 766, 781, 783, 802  
 прочно-желтого GGC 801  
 прочно-золотисто-оранжевого GR 754, 756, 781, 783, 788, 790  
 прочно-коринф В; R 755  
 прочно-коринф LB\* 755, 759, 761, 766, 783, 790  
 прочно-коринф V\* 755, 766, 783  
 прочно-коричневого RR\* 755  
 прочно-коричневого V 149, 735

Основание прочно-красного  
 AL 116, 754, 761, 766, 783  
 B 147, 148, 263, 268, 754, 761, 766, 783, 788, 790, 791, 802 и сл.  
 BB 754, 802, 1377  
 FG 150, 209, 754, 783  
 F3G 751, 754, 755, 757, 781  
 FR 150, 751, 754, 755, 783  
 FRK 755  
 G 754, 801 и сл.  
 GG 130, 754, 766, 783, 788, 802  
 GL 93, 131, 754, 761, 766, 780, 781, 788, 801 и сл.  
 3GL 131, 754, 761, 766, 783, 788  
 GTR 754, 757, 781, 783, 792  
 ITR 237, 754, 757, 761, 781, 783, 790, 791, 803  
 KB 106, 754, 761, 783, 784, 788  
 R 754, 802  
 RBE 754, 766, 783 и сл.  
 RC 754, 766, 783, 788, 790, 791  
 RL 131, 751, 754, 761, 783, 788, 790, 791, 803  
 TR 106, 207, 754, 761, 783, 788, 790, 801—803, 1183

Основание прочно-оранжевого  
 G 105, 754, 801, 803  
 GC 267, 761, 766, 788, 790, 791, 801—803  
 GGC 783, 801  
 GGD 754, 756, 781, 783, 790  
 GR 130, 754, 766, 781, 783, 788, 801  
 LG\* 754, 756, 783  
 R 131, 754, 766, 781, 783

Основание прочно-оранжевого  
 RD 87, 754, 756, 781, 783, 788  
 RDA 754 и сл.

Основание прочно-синего  
 B 156, 755, 766, 783, 788, 791, 801, 803  
 BB 146, 513, 755, 759, 761, 765, 766, 783, 790, 791, 1377  
 R 887  
 RF 885 и сл.  
 RR 146, 755, 757, 759, 761, 766, 783, 790

Основание  
 прочно-синие-красного O 148, 754  
 прочно-темно-синего R 156, 755  
 прочно-фиолетового B 755, 761, 766, 783, 790  
 прочно-фиолетового R 901 и сл.  
 прочно-черного B 158, 755, 766  
 прочно-черного G 149, 755, 760, 761, 766, 783  
 прочно-черного K\* 755, 760, 766, 783  
 прочно-черного LB 755, 783  
 синего BB 274, 278, 279, 779

Основание синего RBE; RR 271, 779 и сл.

Основной желтый 52115 844 и сл.

Основные красители 19, 123, 298, 307, 317, 318, 325, 326, 328, 329, 333, 335, 337, 350, 450, 459, 538, 582, 681, 726, 844, 872, 894—896, 1450, 1485—87  
 азо- 584—586, 1453  
 дифенил- и трифенилметановые 806 и сл.  
 для кожи и хлопка 538, 583  
 оксазиновые см. Оксазиновые красители  
 производные фталоцианина 1475  
 светопрочность 1398—1400

Палатиновые прочные красители 332, 601, 602, 604—608, 611 и сл.

Палатиновый алый 540 и сл.

Палатиновый прочно-бордо BN; RN 606

Палатиновый прочно-желтый ELN; 6GEN, 3GN; RX 606

Палатиновый прочно-желтый GRN 606, 1383

Палатиновый прочно-зеленый BGN; BLN 606

Палатиновый прочно-коричневый BRRN; RN; TCN; TNC 606

Палатиновый прочно-красный BEN; REN; LEN; RN 606 и сл.

Палатиновый прочно-морской синий RENA 606

Палатиновый прочно-оранжевый GN(GEN) 606 и сл.

Палатиновый прочно-оранжевый RN 606, 1383

Палатиновый прочно-розовый BN 606

Палатиновый прочно-синие-черный BN 606

Палатиновый прочно-синий 3959 BN; RRN 606

Палатиновый прочно-синий GGN 284, 606, 633

Палатиновый прочно-темно-зеленый BN 606

Палатиновый прочно-темно-синий GN 606

Палатиновый прочно-фиолетовый 3RN 606, 1383

Палатиновый прочно-фиолетовый 5RN 606

Палатиновый прочно-черный GGN; RRN; WAN 606

Палатиновый хромовый коричневый 2G 594

Палатиновый хромовый фиолетовый 595

Палатиновый черный A 554

Парадоновый желтый G 1135  
 G новыи 1408, 1415  
 GC 1276, 1408, 1416  
 GCN 1416  
 5CK 1012—13, 1416, 1420  
 3RT 1415

Парадоновый золотисто-желтый GK 1416

Парадоновый прямой черный 1108

Парадоновый ярко-оранжевый GR; RK 1415

Парадоновые красители 989

Пара-коричневый 538

Пара-коричневый RK; V экстра 673

Пара-коричневый прочный GR 673

Пара-красный 21, 264, 268, 473, 740—741, 802

Пара-прочно-коричневый GK 579

Пара-прочно-коричневый GR 673

Парарозанилин 809, 810, 819, 820, 826—828; см. также Фуксин

Пара-черный R 576, 675

Патентованный голубой (синий) 164, 556  
 AE 817  
 AF 606, 818  
 V 817  
 VF; VF (специальный) 818

Патентованные фосфины 868

Патентованный фосфин G 1505

Пеллол 355, 1502

Пентакисазокрасители 651, 668

Первичные дисазокрасители 553—558, 610

Пери-синий для шерсти В «F» 602

Перлоновые прочные красители 608

Перлоновый прочно-желтый G; R(Co) 608

Перлоновый прочно-зеленый 3B 924 и сл.

Перлоновый прочно-зеленый BT 924 и сл.

Перлоновый прочно-красно-фиолетовый R 924 и сл.

Перлоновый прочно-красный B; BS; 3BS(Co); G 608

Перлоновый прочно-морской синий RS 608

Перлоновый прочно-оранжевый R; RRS 608

Перлоновый прочно-серый B 608

Перлоновый прочно-синий FFB; FFR 924

Перлоновый прочно-темно-синий RS 608

Перлоновый прочно-фиолетовый BT (Co); RTS 608

Перманент алый R 802

Перманент бордо F3R 803

Перманент бордо RN 544

Перманент желтый 5899; NCR; R; 4R 801

Перманент желтый NCG 801, 1383

Перманент золотисто-желтый G 801

Перманент карминовый FB; FB экстра порошкообразный 803

Перманент коричневый FG 803

Перманент красный B; 4B; 6B; BB; F5R; F6R 543  
 4B экстра 544  
 FFR; FGR; FR; F2R; F4R; F4RH; FRL; FRL; GG; L; R; 4R; 4RT 802  
 G 1383

Перманент красный тонер NCR 543

Перманент оранжевый G; GTR 801

Перманент оранжевый R 543

Перманент фиолетовый FR 803

Пигмент  
 алый 3B; G 543  
 зеленый B; 3B; PLX 450 и сл.  
 карминовый 3B 544  
 красный B; RN 802  
 лаковый красный LP 543  
 оранжевый R 801  
 основание прочно-фиолетового R 901 и сл.  
 прочно-желтый G; R 700  
 пурпурный 802  
 рубиновый FBH 803  
 черный концентрированный 890

- Пигмент**  
черный экстра 890
- Пигменты**  
для бумаги 1294  
для печати 38  
органические 350, 351, 452, 453, 457, 459  
— анализ 1529 и сл.  
промышленное использование 350 и сл.  
светопрочность 1402 и сл.  
типа Ганза желтого 794
- Пишавердол 23, 1306, 1312  
Пицакриптол зеленый 879, 1354  
Пицахром 1306, 1312  
Пицахром синий 1314  
Пицахром фиолетовый 1312  
Пицианол 23, 1306, 1314, 1318  
Пиразолантроновый желтый 1136 и сл.  
Пиразоловый голубой 1152  
Пиразолоновые красители 207, 240, 285, 521, 688—705  
Пиразолоновый оранжевый 693  
Пираминовый оранжевый 3G 674  
Пираминовый оранжевый R 571  
Пирантрон 166, 1085—87, 1090—93, 1130, 1409, 1412, 1421—24, 1426 и сл.  
чистый 1416
- Пиридинум 355, 553  
Пирогеновые желтые 1222  
Пирогеновый глубоко-черный 1235  
Пирогеновый зеленый 23, 1252 и сл.  
Пирогеновый зеленый G 1233  
Пирогеновый индиго 1231, 1239—40, 1252—53, 1264  
аналог 1257 и сл.  
Пирогеновый прямой синий 1230  
Пирогеновый серый 1230  
Пирион G 286, 852 и сл.  
Пирины 851—853  
Пищевые красители 453, 454, 459, 535, 539, 541  
Плито-оранжевый G 571  
Плитоформовый черный BL; G; 3GL; L 677  
Плито-черный 5BS экстра 677  
Полиазокрасители 106, 518, 522, 531, 611, 717 и сл.  
Полиметиновые красители 428, 1307—9, 1339, 1353  
Полуиндигоиды 1177  
Полярные красители 548, 563, 581, 698, 882  
Полярный желто-коричневый 454  
Полярный желтый G; 2G; 5G 698  
Полярный желтый R 1482
- Полярный красный G 572, 581  
Полярный оранжевый G; GS 580 и сл.  
Полярный ярко-красный 3B 546  
Понсолевый желтый G 1135  
Понсолевый черный BA 1106  
Понсолевый ярко-зеленый 4G 36  
Примазин оранжевый G 543  
Примулин 21, 277, 285, 342, 531, 571, 666, 674, 702, 708—712, 720, 1212, 1249, 1455, 1471  
аналоги 1216  
концентрированный 348  
Примулин K 1455  
Природные красящие вещества 847—851  
группы флавоноидов 848  
производные антрахинона 950—954
- Продажные красители  
степень чистоты 1485  
установка на тип 1485  
примеси и их отделение 1485 и сл.
- Протозил 355, 553  
Противореальные красители 1341, 1378  
Протравной желтый O 589, 637 и сл.  
кобальтаммино-комплекс 638
- Протравной желтый RL 589  
Протравные красители 183, 209—210, 212, 224, 225, 231, 283, 284, 288, 308, 318, 319, 326, 335, 340, 451, 453, 457, 459, 464, 520, 587, 622, 699—702, 811  
для шерсти 593  
кислотные азиновые 884  
однованные 213  
хромирующиеся 812
- Протравной прочно-синий B 595  
Профлавин 865 и сл.  
Прочно-голубой для шерсти 1736 835  
Прочно-голубой для шерсти FBL; FGL 834 и сл.  
Прочно-голубой для шерсти FBL; FGL 834 и сл.  
Прочно-желтый 20  
Прочно-желтый G для шелка 537 и сл.  
Прочно-зеленый 814  
Прочно-зеленый FCF 354  
Прочно-зеленый O 284, 450  
Прочно-зеленый для печати 450  
Прочно-кислотный голубой R 862  
Прочно-кислотный фиолетовый ARR 862
- Прочно-кислотный фиолетовый B 547, 862  
Прочно-кислотный фиолетовый R 329, 547  
Прочно-кислотный фуксин B 545, 546  
Прочно-коричневый G 530, 554  
Прочно-коричневый N; R 542  
Прочно-красный A 541, 542, 1510  
Прочно-красный B 268, 542  
Прочно-красный 3B, спирторастворимый 862  
Прочно-новый синий RL 894  
Прочно-оранжевый GC 267  
Прочно-серый BV для шелка 597  
Прочно-синий 886  
Прочно-синий R для сукна 1504  
Прочно-синий BL и GL для шерсти 882  
Прочно-сульфон-черный F 565  
Прочно-супра-желтый 2G 690  
Прочно-фиолетовый R, спирторастворимый 862  
Прочно-черный B для сукна 1504, 1510  
Прочные рапиды 25, 265, 742, 786—788, 797  
Прояляемый черный BH 31  
Проявляющиеся красители 318, 666—678, см. также Азодные красители  
Прусский синий 322  
Прямой глубоко-черный EW и RW, экстра 530, 643, 644, 674, 676  
Прямой голубой 1405  
Прямой голубой GS 1406  
Прямой зеленый B 353  
Прямой зеленый 2G 533  
Прямой коричневый 3GO 31  
Прямой коричневый R 718  
Прямой красный J 567  
Прямой небесно-голубой 1504  
Прямой небесно-голубой FF 31  
Прямой прочно-алый 31  
Прямой прочно-желтый 709  
Прямой прочно-желтый FF 1510  
Прямой прочно-оранжевый 557  
Прямой синий 2B 31, 574, 1504  
Прямой черный E 643  
Прямой черный EW; RX 31  
Прямой черный V 501  
Прямой чисто-синий 1260  
Прямые красители для хлопка 26, 39, 158, 203, 226, 230, 233, 298, 300, 301, 307, 317, 318, 324, 325, 329, 330, 334, 336—338, 459, 522, 531—534, 538, 551, 556, 558—562, 566, 568, 570—572, 576—579, 581, 583, 587, 593, 602, 612—615, 665—687, 702—704, 901—906, 990,
- Прямые красители для хлопка 1296, 1454, 1470 1478, 1486, 1510  
агрегация 1451  
водные растворы 1441  
диффузия 1443—45  
коллоидные мшцеллы 1451  
отношение к целлюлозе 1440—50  
способные к последующим обработкам 39, 521  
упрочнение на волокне 665—87
- Прямые красители для шерсти 534  
Псевдоцианин 1310  
Пунцовый 20  
Пунцовый 2G 540 и сл.  
Пунцовый 4GBL 539  
Пунцовый R 541  
Пунцовый 2R 529, 541  
Пунцовый 3R 354, 541  
Пунцовый 5R 1382  
Пунцовый 3RB 559  
Пунцовый SX 354  
Пурпурин 938, 945, 950, 951, 957, 975  
PC (ПэЦэ)-красители 735, 1380
- Рапидоген**  
алый IL; R; RS 790  
бордо IB; RN 790  
желтый G; 13G; 14G; GG; GS; PT 790  
зеленый B 790  
золотисто-желтый IEG; 1GL; R 790  
золотисто-оранжевый 12G 790  
коринф IB 790  
коричневый GN; IB; IBR; IR; 790  
коричневый IRRN 791  
красный G; GS; IGG; ITR; R 790  
морской синий B; D; IB; R 790  
оливково-коричневый IG 791  
оранжевый G; IGN; IRN; IRR; R 790  
синий B; BN; R 790  
фиолетовый B и красно-фиолетовый RR 149, 790  
черно-коричневый IT; ITR; T 791  
черный IG; IT; MG 791
- Рапидозоль**  
синий и темно-синий 791  
черный B 791
- Растворимые кубовые красители** 289, 320, 327, 334, 335, 338, 1180, 1197—1211, 1302

Растворимые металлческие комплексы 699  
 Растворимые хромовые комплексы протравных азокрасителей 24, 601, 609, 699, 701  
 Растворимые фталоцианиновые пигменты 1300  
 Растворимый голубой 19, 827  
 Растворимый небесно-голубой 827 и сл.  
 Резорциновый желтый 535  
 Резорциновый коричневый 554  
 Резорциновый темно-коричневый 530, 554  
 Реонин AL 870  
 Рефлекс голубой AG; AGG; B; 2G; 8G; K; 8K; RB; TBK 828  
 Рефлекс фиолетовый A 828  
 Риванол 866, 867, 1502  
 Родамин  
 B 317, 353, 420, 850, 1487, 1531  
 B экстра 844, 1383  
 3B 860  
 3B экстра 844 и сл.  
 5G 853, 854, 859  
 6G; 6G экстра 861  
 4GD экстра 844, 845, 1363  
 5GD 845  
 3GO; 6GP; 6GP экстра 861  
 S 853, 859  
 Родаминовые красители 326, 840, 851, 859—864  
 Родулин гелиотроповый 3B 878  
 Родулин голубой 5B; 6G 815  
 Родулин оранжевый NO 867  
 Родулин чисто-синий 3G 896  
 Родулин ярко-синий R 823  
 Родулин ярко-фиолетовый R 834  
 Роза BN 606  
 Розанилин 167, 286, 808, 819, 820;  
 см. также Фуксин  
 производные 826—828  
 Розантроновые красители 23, 551  
 Розантроновый O 551, 670  
 Розантроновый бордо 579  
 Розиндулин 880  
 Розиндулины 879, 881, 1228  
 Розоловая кислота 19, 286, 836  
 Розофенин 10B 152, 531, 712  
 Rr340; 1523 1333  
 Rt1650 1327  
 Rt1953 1348, 1351 и сл.  
 Rt2632 1348, 1350  
 Рубиновый для ацетатного шелка 733  
 Руфигаллол 945

Салициловый бордо G 699  
 Салициловый бордо R 700

Салициловый сине-черный AE 597  
 Салициловый черный RLF 596  
 Сальм-красный 568  
 Сальмон-красный 568  
 Сандаловый черный 851  
 Сандотреновый оранжевый N4G 1408  
 Сандотрены 989  
 Сатурновый желтый 3G; GG; 5GL 693  
 Сафранин 19, 353, 584—586, 871, 878, 880, 1354, 1385, 1487, 1505, 1510, 1531 и сл.  
 B 876, 877, 879 и сл.  
 MN 878  
 OO 1505  
 T 287, 877, 880  
 Сафраниновые красители 110, 326, 798, 876 и сл.  
 меркурированные 881  
 Сафранинолы 876  
 Сафранолы 876  
 Светло-зеленый SF желтоватый 354, 815 и сл.  
 Светлопрочный желтый G 692, 1382  
 Светлопрочный-желтый 3G; GGT 692  
 Светлопрочный желтый EGG 695 и сл.  
 Светлопрочный желтый X; E3G 695  
 Селенодиглоидные красители 1174  
 Сен-Дени красный 578  
 Сенситол зеленый 1312  
 Сенситол красный 1314  
 Сернистые красители 21, 23, 110, 123, 127, 144, 214, 222, 283, 290, 320, 321, 328, 329, 337, 1212—58, 1485, 1486, 1527  
 в водорастворимой форме 1219  
 лейкосоединения 1471—83  
 определение 1240 и сл.  
 применение 1241 и сл.  
 продукты хлорирования 1249  
 производные фталоцианина 1302  
 производство 1214—21  
 прочность к свету и различным обработкам 1242 и сл.  
 свойства 1238—41  
 способы выделения 1219  
 установка на тип 1219  
 цвета 1221—38  
 Сернистый Видала 22  
 Сернистый зеленый 320  
 Сернистый коричневый 31  
 Сернистый синий 31, 320, 328  
 Сернистый черный T 22, 31, 290, 316, 320, 328, 572, 888, 1214, 1220, 1235, 1239, 1240, 1245—47, 1527  
 структура 1255  
 Серусодержащие кубовые красители (осерниные) 290, 1212, 1259—77, 1471

Сетоглауцин O 815  
 Сине-черный 2BX; PBX 598  
 Сине-черный NSF 556  
 Синие прочие к тринию 882  
 Синий 4022 803  
 Сирусые супра-красители 38, 559, 613, 709  
 Сирусый алый B 712  
 Сирусый бирюзовый светло-синий GL 26  
 Сирусый бордо 5B 561  
 Сирусый желтый G 653, 1027  
 Сирусый желтый GG 457, 654  
 Сирусый желтый R экстра 654  
 Сирусый зеленый GT 615  
 Сирусый коринфский B 559  
 Сирусый коричневый RV 646  
 Сирусый красный 2B; 4B; 5B 560  
 Сирусый красный F3B 655  
 Сирусый оранжевый I 721  
 Сирусый розовый BB 577  
 Сирусый рубиново-красный B; R 560  
 Сирусый светло-бирюзовый GL 1296  
 Сирусый светло-голубой FFGL 901  
 Сирусый светло-голубой FFRL; F3RL 903 и сл.  
 Сирусый светло-голубой GL 1296  
 Сирусый светло-зеленый GG; GGI. 904  
 Сирусый светло-синий FFB (FFBL) 904  
 Сирусый светло-синий FF2GL 904  
 Сирусый светло-фиолетовый FFL; FFR 904  
 Сирусый серый G; RR 646  
 Сирусый серый GB; R 649  
 Сирусый синий FG 645  
 Сирусый синий 6G 477  
 Сирусый синий GR 644  
 Сирусый супра-алый GG 719  
 Сирусый супра-голубой FBGL; GL 613  
 Сирусый супра-голубой FFR или FFRL 901 и сл. 1527  
 Сирусый супра-голубой 3RL 614  
 Сирусый супра-желтый FFRL 534, 681  
 Сирусый супра-желтый FRRL; R экстра 654  
 Сирусый супра-желтый RR 709  
 Сирусый супра-зеленый BB 645, 901  
 Сирусый супра-зеленый BTL 38, 614

Сирусый супра-коричневый BRLN; BRS; 5G 615  
 Сирусый супра-коричневый G; 3RL 655  
 Сирусый супра-коричневый R 720  
 Сирусый супра-коричневый 3R 720, 1382  
 Сирусый супра-коричневый RD; RL 646  
 Сирусый супра-коричневый RT 686  
 Сирусый супра-красно-фиолетовый RL 613  
 Сирусый супра-оливковый GL 615  
 Сирусый супра-оранжевый F3G 721  
 Сирусый супра-оранжевый 5G; 7G; 3R; RR; RRL 718  
 Сирусый супра-оранжевый 7G; GGL; 7GL; GR 719  
 Сирусый супра-рубиновый BBL 613  
 Сирусый супра-серый GG 650  
 Сирусый супра-серый VGL 615  
 Сирусый супра-синий BR; G 645  
 Сирусый супра-синий BRR 644  
 Сирусый супра-синий FFGL 654  
 Сирусый супра-синий FFRL 1527  
 Сирусый супра-синий F3R 561  
 Сирусый супра-синий 6G 507, 645  
 Сирусый супра-фиолетовый BL 613  
 Сирусый фиолетовый BB 561  
 Сирусый черный L 686  
 Сирусый ярко-голубой RL 901  
 Сирусый ярко-зеленый FFGL 1298 и сл.  
 Сирусый ярко-фиолетовый 903  
 Смешанные азоатрахиноновые красители 663 и сл.  
 Соламинный коричневый 4RL 649  
 Солзол красный 2B 1205  
 Солзолы 1205  
 Солацетовые красители 26, 38, 330, 336, 735—739, 930, 1528  
 Солацетовый алый B 737  
 Солацетовый желтый G 737  
 Солацетовый оранжевый 2G 737  
 Солацетовый рубиновый 3B 737  
 Солацетовый фиолетовый 4R 737  
 Соливал зеленый 352  
 Соледон  
 алый BS 1202  
 желтый G 1199  
 желтый GS; 5GS 1202  
 зеленый GS 1203  
 золотисто-желтый GKS; RKS 1202

Соледон  
индиго LL 1202  
коричневый GS 1202  
красно-коричневый BS 1202  
красный 2BS; 3BS 1202  
нефритово-зеленый 3BS; 2GS;  
XS 1203  
нефритово-зеленый X 1199  
оранжевый 4R 1199  
оранжевый RS; 4RS 1202  
розовый PFS 1202  
серый BS 1203  
синий 4BCS 1198, 1202  
синий 2RCS; 4GS; 2RCS 1203  
синий 2RC 1076, 1079, 1199  
синий 2RCS 1199  
темно-коричневый 3RS 1202  
темно-синий 2R 1199  
темно-синий 2RS 1203  
фиолетовый BS 1202  
черный 2B 1199, 1203  
ярко-зеленый 5GS 1203  
ярко-оранжевый 6RS 1202  
ярко-пурпурный 2R, 2RS 1199,  
1202

Соледоны 25, 327, 329, 334, 335,  
1197—1211, 1475  
крашение 1208 и сл.  
определение 1211  
получение 1197 и сл.

Солнечный желтый 21, 714 и сл.  
Солофениловый коричневый RL 721  
Солофениловый серый GL 721

Сольвей  
зеленый G 958  
небесно-голубой BS 959  
пурпурный R 972, 1480  
рубинол R 977  
сине-черный B 975  
синий B 971  
синий BS 1509  
синий R 960, 1480  
ультра-синий B 962, 1480

Соларовый оранжевый RGL 533  
Сплавинг желтый GGN; RA 801  
Сплавинг коричневый RA; 5RV 803  
Сплавинг оранжевый GA; 4RN 801  
и сл.

Сплавинг хаки GV 803  
Спиртовые лаки 827, 852, 857  
Спиртовый голубой 827  
Спирторастворимые Индулины 886  
и сл.

Спирторастворимые красители 862  
Спирторастворимые Нигрозины 887  
и сл.

Стильбенновые красители 21, 93, 206,  
285, 540, 521, 534, 618, 713—723,  
1396

Стильбенновый желтый 3GX; 8G 715  
и сл.

Стириловые красители 433, 1342, 1353  
Субстантивные красители 338, 340,  
459, 531, 566, 568—570, 579, 581,  
589, 613, 894, 1473  
для ацетатного шелка 922  
типа Конго красного 1459  
химическое строение 1448

Судан I; II; IV 801 и сл.  
Судан III 1502  
Судан G 801  
Сульфантреновые красители 1152  
Сульфантреновый желтый R 1269  
Сульфантреновый синий GR и RNN  
1260

Сульфидные красители см. Серни-  
стые красители

Сульфиновый коричневый 1224

Сульфон  
-желтый 5G 579  
-желтый R 697  
-кислотный B 545  
-кислотный зеленый 2BL 556  
-кислотный синий R 545  
-оранжевый G 699  
-цианин G; GR экстра; 3R; 5R  
563  
-цианин черный B; 3B (8B) 564  
черный R 565

Сульфородамин В экстра 854  
Сульфородамин G экстра 854  
Сульфофлавин яркий FF 1359  
Сульфоптаleineны 842 и сл.  
Сунсетовый желтый FCF 354  
Супраминный бордо B 548  
Супраминный желтый 3G; 3GL; R;  
S 696, 697  
Супраминный коричневый G; R 541  
Супраминный красный B; 3B; GG;  
R 540, 546  
Супраминный красный BL; BLL; GL  
547  
Супраминный оранжевый 3939 549  
Супраминный оранжевый G 540  
Супраминный синий EG 883  
Супраминный синий R 548  
Супраминный черный BR 548  
Супраминный ярко-красный FB 547  
Супраноловые красители 580, 581,  
608

Супраноловый алый FG; FGN; GGN  
580, 581 и сл.  
Супраноловый бордо B 581  
Супраноловый желтый 4G, GG 697,  
698 и сл.  
Супраноловый коричневый 5R 563  
Супраноловый красный BB; BR, RX  
580, 581

Супраноловый оранжевый GS; RR  
580 и сл.  
Супраноловый синий GG 965  
Супраноловый ярко-красный 3B; G  
546  
Супраноловый ярко-красный 6B 549  
Супраноловый ярко-синий G 963 и  
сл.  
Супра светло-желтый GGL 1370

Тартразин 21, 285, 354, 529, 690—693,  
1532  
Тартразин GGX; O 692  
Тартразин NS 1509  
Твердый синий 886  
Темно-синий RS 608  
Тетраксизокрасители 521, 522, 524,  
530, 577, 617, 619, 675, 678, 683—  
685, 718, 1502

Тиазиновые красители (Тиазины) 20,  
287, 871, 872, 906—910, 1523  
Тиазолы красители 285, 521, 551,  
706—712

Тиазоловый желтый G 712  
Тиазоловый желтый GL 655  
Тимоловый синий 843  
Тимолфталеин 842  
Тиногенил 791  
Тинон хлор краснофиолетовый 2RN  
1054  
Тиногеновый пурпурный 1228  
Тиногеновый темно-красный G; R 1229  
Тиногеновый фиолетовый B 1228  
Тиноиндиго 23, 175, 1150—51, 1174,  
1181—82, 1187, 1195, 1507  
лейкопроизводное 1181  
окисление 1195  
щелочное расщепление 1195

Тиноиндиго алый G 1190  
Тиноиндиго алый R 289, 1151, 1190  
Тиноиндиго красный B 1180  
Тиноиндиго красный 3B 1184  
Тиноиндигоновые красители 22, 23,  
334, 1148—49, 1170, 1174, 1176, 1181,  
1182—89, 1194—96, 1199, 1212  
восстановление 1195  
классификация и номенклатура  
1149—52  
крашение 1196  
лейкосоединения 1188, 1195  
печатные пасты 1188  
разложение 1194 и сл.

Тнокармин R 910  
Тнокатехин 1224  
Тноафтаенидол-индигоны 1186,  
1194  
Тноинн синий GO 910  
Тноновый коричневый 1224  
Тноновый синий B 1231

Тноновые фиолетовые 1228  
Тнонол 909  
Тноноловые «М» красители 1242  
Тноноловый пурпурный 2B 1228  
Тноноловый ультра-зеленый B 1303  
Тноноловый черный 1235  
Тноноловый ярко-зеленый GG конц.  
1234  
Тнофлавин 1392  
Тнофлавин S; 708, 710  
Тнофлавин TCN 845  
Тнофор индиго 1239  
Тирийский пурпур 18, 1165 и сл.  
Токийский фиолетовый 917  
Толиловый синий NB 545  
Толуидиновые красители, абсорбци-  
онные спектры 974  
Толуидиновый голубой O 909 и сл.  
Толуидиновый зеленый 974  
Толуидиновый синий 974  
Толуидиновый ярко-синий R 823  
Толуидиновый желтый RL 584, 693  
Толуидиновый коричневый G 583  
Толуидиновый коричневый R; WR  
экстра 649  
Толуидиновый коричневый T; 3M 643  
Толуидиновый оранжевый GR 571,  
674  
Толуидиновый прочно-коричневый 3G  
646  
Толуидиновый прочно-оранжевый GL  
702  
Толуидиновый синий 875, 886  
Триазоловый оранжевый B 641  
Триазоловый темно-синий B 642  
Триазоловый чисто-синий R 575, 683  
Триарилметановые красители, произ-  
водные 8-оксхинолина 839 и сл.  
Трииндолметановые красители 836  
Трипановый красный 355, 576  
Трипановый синий 355, 576  
Трипановый фиолетовый 577  
Трипфлавин 866, 1417, 1502  
Трисазокрасители 225, 233, 464, 520,  
522, 524, 532, 559, 577, 578, 615, 671,  
677, 684, 685, 705, 721, 1396, 1502  
методы получения 640  
Трисульфон-коричневый B; G; GG  
649  
Трисульфон-синий R 575  
Трисульфон фиолетовый B 573  
Трифенилметановые красители 20, 21,  
24, 86, 105, 124, 161, 164, 286, 444,  
459, 489, 807—840, 1392, 1398  
классификация и свойства 811  
и сл.  
производные салициловой кисло-  
ты 1523  
светопрочность 812



трифенилметановые красители  
строение 808  
Гурецкий красный 319, 326, 938, см.  
также Кумач  
Гускамин красный В 802  
Гускамин оранжевый GN 801

Угольный черный 301  
Ультрамарин 1392  
Ультрасан см. Бланкофор  
Ультрацианин В 899  
Уранин 856  
Урсолы 1366

Фаналевые лаки 812, 844 и сл.  
Фаналевый голубой Бремена 844  
Фаналевый желто-зеленый G 844  
супра 845  
Фаналевый желто-зеленый GG 844  
Фаналевый зеленый G экстра 844  
супра 845  
Фаналевый красный В супра; 3В;  
6В; М 844, 845  
Фаналевый розовый 844, 861  
ВМ; В супра 845  
Фаналевый розовый G супра 845  
Фаналевый синий В; 3В супра 844,  
845 и сл.  
Фаналевый синий Бремена В супра;  
G супра 845  
Фаналевый фиолетовый М; R: 3R;  
344, 845  
Феназиновые красители 875  
Фениленовый синий 873  
Фенилрозиндулины 879  
Феноксазины 896  
Феноловый красный 843  
Феноловый синий 381, 434  
Фенолсульфоталени 406  
Фенолфталеин 352, 489, 840 и сл.  
соли 841  
Феносафранин 876, 877, 879, 1228  
Феноцианины 899  
Фиолетовый Гофманна 19  
Фиолетовый Дебнера 376, 379, 809  
Фиолетовый Лаута 906 и сл.  
Флавазиновый E3GL; 4G; L; S 696  
Флавантрон 1130-32, см. также Ил-  
дантроневый желтый G  
Флавантрон 22, 990, 1068, 1069, 1074,  
1079, 1090, 1133-36, 1406, 1409,  
1412, 1415, 1422, 1426  
Флавантроневый желтый 327  
Флавиндулин О 393, 880  
Флавопурпурин 936, 937, 945, 1531  
Флаговый красный пигмент 802  
Флюксин М 858, 1505  
Флуоресцеин 20, 352, 413, 420, 840,  
851, 855-859, 1505

Флуоресцеин  
галогидирование 856 и сл.  
динатриевая соль 1390  
Флуоресцеин кислотный 1391  
Флуоресцентные красители 352, 731,  
893, 1114, 1207, 1428  
Флуориндиновые красители 884  
Флуорол 242, 1143  
Флуорол 5G 855  
Формалевый прочно-черный 678  
Формил фиолетовый S4B 829  
Фосфин 19, 869  
Фталениновые красители (Фталены)  
20, 287, 352, 840-843, 851, 855-  
859, 1523  
Фталоген голубой F3G (IF3G) 1304  
Фталоцианины 26, 39, 166, 283, 290,  
291, 301, 343, 351, 352, 444, 1278-  
1300, 1402  
Фуксин 807-809, 819, 820, 826, 827,  
1385, 1400, 1487, 1505, 1508, 1531  
и сл.; см. также Парарозанилин;  
Магента  
Фуксин G 1505  
Фуксин кислотный 826 и сл.  
Фуксин новый 820, 827  
Фуксиновый фиолетовый V 651, 824

Хинализарин 946, 947, 950  
Хинизарин 33, 71, 192, 920, 925, 926,  
929, 943, 944, 950, 955, 957, 958,  
972, 981  
Хинолиновый желтый 291, 1368 и сл.  
Хинолиновый желтый AW; KT; KT  
экстра конц. 1370  
Хинолиновый желтый S экстра 1370  
Хинолиновый красный 1306  
Хинолиновый синий 19, 1305, 1313  
Хиноновые кубовые красители 900  
Хлоразоловый желтый 8GS 533  
Хлоразоловый зеленый BNS 1510  
Хлоразоловый коричневый M 1447  
Хлоразоловый небесно-голубой FF  
1389, 1397, 1510 и сл.  
Хлоразоловый прочно-алый 8B 1447  
Хлоразоловый прочно-красный K 1446  
Хлоразоловый прочно-красный FS  
313  
Хлоразоловый прочно-оранжевый AG;  
GS 533  
Хлоразоловый прочно-оранжевый  
AGS 1527  
Хлоразоловый прочно-черный BKS  
533  
Хлоразоловый фиолетовый N 1447  
Хлоразоловый фиолетовый R 567  
Хлоразоловый черный GFS 533  
Хлоразоловый чисто-голубой FF 1447  
Хлораминный зеленый В 642

Хлораминный желтый 709, 710  
Хлораминный красный 8BS 573  
Хлораминный синий 3G 642  
Хлораминный фиолетовый FFB 711  
Хлорантиновые прочные красители  
613, 660 и сл.  
Хлорантиновый прочно-зеленый BLL  
25, 661, 662, 1461  
Хлорантиновый прочно-рубиновый  
RLL 615, 661  
Хлорантиновый прочно-синий 8G;  
10GL 661  
Хлорантиновый светопрочный синий  
4G 1404  
Хлориновый пигмент GG 457  
Хлорофенин 709, 710  
Хлорфеноловый красный 843  
Хризампиновый G 532, 567, 570, 589,  
681  
Хризампиновый R 681, 571  
Хризанилин 869  
Хризоидин R 120, 109, 538  
Хризоидин Y 538, 584 и сл.  
Хризофенин 158, 533, 534, 578, 654  
Хризофенин G 714, 1443, 1447-48,  
1460  
Хризофенин CH 1510, 1512  
Хромазурип Е; G 898 и сл.  
Хромировочные красители 21, 198,  
316, 322, 323, 336, 339, 549, 550, 558,  
582, 593, 599, 605  
Хромлирующиеся красители для шер-  
сти 837  
Хромовые комплексы 530, 601, 609  
и сл.  
азокрасителей 588  
для печати по хлопку 589, 590,  
592  
кислотно-протравных красителей  
332, 609  
получение 603 и сл.  
типа неолана 970  
Хромовый гранатовый В 837  
Хромовый желтый 322  
Хромовый желтый 2GL 700  
Хромовый желтый R 589  
Хромовый оливоковый 2В 597  
Хромовый оранжевый 322  
Хромовый оранжевый GR 590  
Хромовый оранжевый LR 699  
Хромовый прочно-желтый 5GD; 8GL  
1360  
Хромовый прочно-желтый RR 589  
Хромовый прочно-оранжевый G; RD  
591, 593  
Хромовый прочно-синий R 549  
Хромовый прочно-черный PW 602  
Хромовый прочно-черный для кожи  
S; V 644

Хромовый серый BN 595  
Хромовый сине-черный R 31  
Хромовый фиолетовый 286, 836 и сл.  
Хромовый черный для кожи А 650  
Хромогеновый красный В 859  
Хромогеновый черный EA; ET 597  
Хромоксановые красители 837, 863  
Хромоксановый коричневый 5R 838  
Хромоксановый синий R 837 и сл.  
Хромоксановый ярко-фиолетовый  
BR; 5R; RE 837 и сл.  
Хромоксановый ярко-красный BD;  
3BD экстра; BL 863  
Хромотроповые красители 22, 550  
Хромотроповый 2В 353, 513, 550  
Хромотроповые 6B; 7B; 10B; RR 550  
Хромотроповый синий 550  
Хромцианин V 897  
Хромцианиновый R 589  
Хромпротравные красители 894; см.  
также Красители ряда Галлоциа-  
нина

Цапоновые прочные красители 607  
Цапоновый прочно-алый CG; CR;  
CRR; PAJ 1382  
Цапоновый прочно-желтый 843/1 1382  
Цапоновый прочно-желтый С 692  
Цапоновый прочно-желтый CGG 1382  
Цапоновый прочно-желтый GR; R  
607  
Цапоновый прочно-коричневый 1382  
Цапоновый прочно-красный 3В 1383  
Цапоновый прочно-красный BE; GE  
607  
Цапоновый прочно-красный CB; C2B  
1382  
Цапоновый прочно-красный P 1691,  
1383  
Цапоновый прочно-новый черный 607  
Цапоновый прочно-огненно-красный  
В 1383  
Цапоновый прочно-оранжевый G; RR  
607  
Цапоновый прочно-серый HL 1382  
Цапоновый прочно-синий CGG; CR  
1382  
Цапоновый прочно-синий ELT, HFL  
1298  
Цапоновый прочно-синий G 607  
Цапоновый прочно-синий 3G 897  
Цапоновый прочно-синий HL 1297,  
1382  
Цапоновый прочно-фиолетовый BE  
(Co); R 607  
Цапоновый прочно-фиолетовый CB;  
RR; CRR 1382, 1383  
Цапоновый прочно-черный NC; NCB;  
PF 607



елаатены 919  
 еллитазоловые красители 730 и сл.  
 еллитовый прочно-желтый 2GN 731  
 еллитовый прочно-коричневый R  
 455 и сл.  
 еллитовый прочно-красный В; ВВ  
 726  
 еллитовые красители 728—730,  
 739  
 еллитовый алый В, 729  
 еллитовый вытравляемый алый  
 В 285  
 еллитовый вытравляемый мали-  
 новый BRF 729, 734  
 еллитовый вытравляемый розо-  
 вый В 1521, 729  
 еллитовый вытравляемый синий  
 BG; FFR; 3G; 3R 729  
 еллитовый вытравляемый синий  
 5G 729, 734  
 еллитовый вытравляемый фиоле-  
 товый RR 729  
 еллитовый желтый 3G; 6G 1380  
 еллитовый желтый 5G; 3GN  
 729  
 еллитовый красно-фиолетовый  
 RR 729  
 еллитовый оранжевый 921  
 еллитовый прочно-алый RN 729  
 еллитовый прочно-желтый G; 5R  
 729  
 еллитовый прочно-зеленый 3B  
 914  
 еллитовый прочно-коричневый  
 3R; 5R 729  
 еллитовый прочно-красно-фиоле-  
 товый 921  
 еллитовый прочно-красный GG;  
 R 729  
 еллитовый прочно-оранжевый GR;  
 5R 729  
 еллитовый прочно-розовый В 921  
 еллитовый прочно-рубиновый В;  
 3B 729  
 еллитовый прочно-сине-зеленый  
 В 925  
 еллитовый прочно-синий В 921  
 еллитовый прочно-синий FBG;  
 FFB; FFG 928 и сл.  
 еллитовый прочно-синий FFR;  
 FW 926  
 еллитовый прочно-фиолетовый В;  
 6B 921  
 еллитовый рубиновый BVF 729  
 еллитовый синий 3G 921  
 еллитовый синий RRF 729  
 еллитовый синий экстра 921  
 еллитовый фиолетовый R 729  
 Перес голубой 1 845

Церулен 20, 851, 858 и сл.  
 Церулен S 859  
 Цианазурин 898  
 Цианантrenoвый O 1119  
 Цианантрол R 960  
 Цианин 1305—6, 1308, 1313; см. так-  
 же Цианиновый синий  
 Цианиновые красители 23, 25, 39,  
 283, 290, 352, 428, 430, 432, 433,  
 436, 442, 443, 1304—56, 1403, 1473,  
 1506  
 бактериологическое и хемотера-  
 певтическое действие 1355  
 из 1,3,4-триазинидоленина 1330  
 классификация 1309  
 производные бензоксазола 1333  
 -- бенселеназола 1334  
 -- бензтриазола 1320—32  
 трехядерные 1332  
 Цианиновый синий 19, 1306, 1312; см.  
 также Цианин  
 Цианол FFG 818  
 Цианол голубой для шелка В 834  
 Цианол экстра 818  
 Циба алый G 289, 1151, 1191  
 Циба бордо В 1182  
 Циба гелиотроповый В 1189  
 Циба желтый G 1416  
 Циба желтый 3G 1167  
 Циба зеленый G 1169, 1407  
 Циба коричневый R 1167  
 Циба красный G; R 1190, 1191  
 Циба лаковый красный В 1169  
 Циба оранжевый G 1192  
 Циба розовый В 1181; см. также  
 Триондигло  
 Циба серый G 1177  
 Циба синий В 1167  
 Циба синий 2B 1167, 1401, 1404, 1411,  
 1417 и сл.  
 Циба синий G 1167  
 Циба синий 2R 1415  
 Циба фиолетовый A 1150, 1177  
 Циба фиолетовый В; 3B 1177  
 Цибанафтол SB; ST; SD 743, 770  
 Цибанафтолы 742—744  
 Цибановые красители 989, 1259,  
 1269  
 Цибановый желтый G; 3G; GK;  
 5GK; GN; 3R; 3RF 1415, 1416  
 Цибановый желтый 2GR 1021,  
 1408, 1416  
 Цибановый желтый R 23, 1028,  
 1252, 1269—72, 1405, 1407, 1408,  
 1411—13, 1416, 1422  
 Цибановый зеленый В 1274  
 Цибановый зеленый GC 1179  
 Цибановый золотисто-желтый GK  
 1416

Цибановый золотисто-желтый RK  
 1415  
 Цибановый золотисто-оранжевый  
 G 1416  
 Цибановый золотисто-оранжевый  
 2G 1408  
 Цибановый золотисто-оранжевый  
 3G 1415; GN; 2R 1415, 1416  
 Цибановый коричневый В 1273  
 Цибановый коричневый BG; GR  
 1415  
 Цибановый красный 2B 1138, 1416  
 Цибановый красный 4B; G 1022,  
 1415  
 Цибановый красный BN; FBR 1415  
 Цибановый оливковый В 1274  
 Цибановый оливковый 2R 1415  
 Цибановый оранжевый R 1252,  
 1269, 1272, 1273, 1403, 1405, 1407,  
 1408, 1413, 1416, 1418, 1422  
 Цибановый оранжевый 2R 1408,  
 1415  
 Цибановый оранжевый 3R 1415  
 Цибановый оранжевый 6R 1022,  
 1407, 1408, 1416, 1423  
 Цибановый оранжевый 8R; 2RT;  
 RSN 1415  
 Цибановый синий G; RA 1118  
 Цибановый синий 3G 1273 и сл.  
 Цибановый фиолетовый BW 1118  
 Цибановый фиолетовый 4R 1415  
 Цибановый флотский синий RA  
 1415  
 Цибановый черный В 1269, 1273  
 Цибановый черный 2B 1273, 1415  
 Цибановый черный 2G 1273  
 Цибановый ярко-зеленый BF; 4G  
 1415  
 Цибановый ярко-оранжевый GR;  
 RK 1415  
 Цибапеты 739  
 Цитронины 457

Чернильные голубые 828  
 Черно-синий G 598  
 Черный ВВ 22  
 Черный Видала 1213, 1233  
 Черный Видала FF 1235  
 Черный для кожи 887  
 Черный для печати по шелку M 650  
 Чикаго голубой В 1457  
 Черный англичан 20, 126, 321, 342, 1522,  
 1527, 1529, 1530 и сл.; см. также  
 Англинский черный  
 Чикаго оранжевый G; 3G 718  
 Чикаго синий В 35, 675, 1443, 1458

Шекфарбе AS 858  
 Шерстяной черный N 606

Щелочной голубой 19, 827  
 Щелочной фиолетовый 6B 832  
 Щелочной фиолетовый 4BN; 3R 833

Эйкановые красители 1383  
 Эклипсовый желтый G 1222  
 Эклипсовый зеленый G 1233  
 Эклипсовый коричневый 1224  
 Эклипсовый синий 1231  
 Эозин 20, 287, 353, 856, 1390, 1400,  
 1505, 1532  
 Эозин A 1531  
 Эозин BNX; H8G 857  
 Эозин S 857, 1505  
 Эрганзога коричневый 3R 588  
 Эрганзога оранжевый R 590  
 Эрганпловый желтый RCN 612  
 Эргациловый красно-коричневый C  
 612  
 Эрганиловый медум коричневый C  
 612  
 Эрганиловый оранжевый GGC 612  
 Эрганиловый светопрочно-коричневый  
 C 612  
 Эрганиловый серый BC; GG 612  
 Эрганиловый синий BCC 612  
 Эрганиловый темно-коричневый C;  
 CN 612  
 Эрганиловый черный C 612  
 Эргановые красители 24, 601  
 Эрика В 1504  
 Эрика В экстра 2GN 711  
 Эрика G 1504  
 Эриоглаулин A 817  
 Эриозеленый WT 642  
 Эриохромовый азурол В 837  
 Эриохромовый зеленый A 598, 599  
 Эриохромовый зеленый H 603  
 Эриохромовый красный В 603, 605,  
 632, 633, 699, 700, 1510  
 Эриохромовый сине-черный В 353,  
 596, 597, 603, 635 и сл.  
 Эриохромовый сине-черный R 597,  
 605, 633  
 Эриохромовый флавин A 589  
 Эриохромовый фосфин R 589  
 Эриохромовый цианин R 837  
 Эриохромовый черный A; T 597  
 Эриохромовый черный T 284  
 Эритроапоцианин 1309 и сл.  
 Эритрозин 354, 1307, 1505  
 Эритрозин A 857  
 Эритрозин В; J 856  
 Эритрозин 6G 857  
 Этиловый красный 23, 1310—13,  
 1318  
 Этиловый фиолетовый 823  
 Этиловый фиолетовый BNOO 845  
 Этоксазен 553

Эуродины 875	Яркий голубой для шерсти FFRL
Эуродола 875	экстра 831
Эухризиди GGNX; 3RX 867 и сл.	Яркий голубой для шерсти G экстра
Эхинохром А 917 и сл.	834
Янусовые красители 584	Яркий желтый 714
Янусовый желтый G 585	Яркий зеленый 355, 814, 1385, 1399,
Янусовый зеленый В 586	1400, 1505
Янусовый коричневый В; R 585	Яркий зеленый GX 844
Янусовый красный В, 585, 1444	Яркий индиго 4G 1202
Янусовый синий G 585, 878	Яркий индо-голубой 5G 818
Яркие фосфины 868	Яркий индоцианиновый 6B; G 830
Яркий азуриновый В 575	Яркий карминовый L 580
Яркий ализарин-виридан F 973	Яркий конго-синий BFL; 5R 561
Яркий бензо-зеленый В 562	Яркий конго-фиолетовый R 561
Яркий бензо-прочно-зеленый GL 562	Яркий крезиловый синий BB 896
Яркий бензо-прочно-фиолетовый BL	Яркий кроценовый 9B; M 499, 558
1382	Яркий лаковый красный R 544
Яркий бензо-прочно-фиолетовый 4BL;	Яркий лавафуксин SL 541
5R 577	Яркий медно-синий GW 683
Яркий бензо-прочно-фиолетовый 2RL	Яркий нафтоловый синий В 550
561	Яркий прямой оранжевый G 571
Яркий бензо-фиолетовый В; 2RL 561	Яркий пунцовый 4R 542
Яркий галлоцианин 897	Яркий синий FCF 354
Яркий голубой для шерсти FFR	Яркий сульфон-красный В 546
830	Яркий синий хромлирующийся BL 963
	Яркий черный E 1508

*К. Венкатараман*

ХИМИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

т. II.

Редактор Э. М. Левина

Техн. редакторы: Е. Я. Эрлих, С. С. Левин

Корректоры: Р. Б. Мазурина, К. А. Ланская

Слапо в производство 4/V — 1957 г. Подписано к печати 14/XII 1957 г. Формат бумаги 60×92,16  
Уч.-изд. л. 64,0. Печ. л. 54,6 М—50173. Тираж 5000 экз. № заказа 2200. Цена 33 р. 50 к.

ГОСХИМИЗДАТ. Ленинградское отделение. Ленинград, Невский пр., 28

Типография № 2 им. Евг. Соколовой УПП Ленсовнархоза  
Ленинград, Измайловский пр., 29.