

THE CHEMISTRY
OF SYNTHETIC
DYES

VOLUME V

Edited by K. VENKATARAMAN

National Chemical Laboratory
Poona, India

ХИМИЯ
СИНТЕТИЧЕСКИХ
КРАСИТЕЛЕЙ

ТОМ V

Под редакцией К. ВЕНКАТАРАМАНА

Перевод с английского
*Л. Н. Захарова, Р. С. Карлинской,
Э. М. Познанской, В. В. Шабурова*

Под редакцией проф. *Л. С. ЭФРОСА*

AKADEMIC PRESS · 1971
NEW YORK AND LONDON

ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ · 1977

Химия синтетических красителей. США, 1971.
 Под ред. К. Венкатарамана, Том V. Пер. с англ.
 Под ред. Л. С. Эфроса. Л., «Химия», 1977.
 432 стр., 20 табл., список литературы 1612 ссылок.

Предлагаемая книга — продолжение широко известного советскому читателю издания, вышедшего в 1966—1975 гг. Авторы книги — крупнейшие специалисты из разных стран мира.
 В монографии рассмотрены нафтохиноновые и антрахиноновые кислотные и кубовые красители, фталоцианины и фталогены, органические пигменты.
 Все разделы содержат исчерпывающие сведения, публиковавшиеся в мировой литературе за последние двадцать лет.
 Книга является ценным пособием для научных и инженерно-технических работников химической и легкой промышленности, занятых получением, исследованием и применением синтетических красителей. Она может быть полезна также преподавателям, аспирантам и студентам вузов соответствующих специальностей.

X $\frac{31408-025}{050(01)-77}$ 25-77

СОДЕРЖАНИЕ

Список сокращений	11
Предисловие к русскому изданию	13
Предисловие к английскому изданию	15
Глава I. Нафтохиноновые красители и пигменты (Б. А. Тилак)	17
Красители, получаемые из 1,4-нафтохинона	18
Красители, получаемые из 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона	18
Реакция 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона с фенолами. Фуранонафтохиноны	19
Реакция 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона с соединениями, содержащими активную метиленовую группу. 2,3-Фталоилпирроколины	26
Реакция 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона с аминами	35
Реакция 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона с меркаптанами. 3,4-Фталоил-2-тиахинолизины	41
Разные красители	46
1 <i>H</i> -Нафто[2,3- <i>d</i>]имидазол-4,9-дион	46
Нафтоксазолдионы и бионафтоксазолдионы	47
Нафтотиазолдионы	48
Мероцианины из 1,4-нафтохинона и 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона	48
Связь между копланарностью и субстантивностью нафтохиноновых красителей к целлюлозным и гидрофобным волокнам	50
Литература	52
Глава II. Кислотные антрахиноновые красители (В. Шюенауер, Ф. Бенгеу-рел и Дж. Бенц)	55
Красители — производные 1-амино-2-антрахинонсульфокислоты	57
Копланарные продукты конденсации бромаминовой кислоты с ароматическими аминами	59
Некопланарные продукты конденсации бромаминовой кислоты с ароматическими аминами	68
Продукты конденсации бромаминовой кислоты с алифатическими аминами	70
Красители, содержащие два антрахиноновых ядра	73
Активные красители — производные бромаминовой кислоты	75
Продукты конденсации бромаминовой кислоты с другими нуклеофилами	76

Диаминодигидроксиантрахиносulfокислоты	76
Красители, образующиеся при сульфировании оснований красителей	78
Симметрично замещенные 1,4-диаминоантрахиноны	78
Несимметрично замещенные 1,4-диаминоантрахиноны	93
1,4-Диаминоантрахиноны с заместителями в положениях 2 и 3	96
1-Амино-4-ариламиноантрахиноны с другими заместителями в 2-положении	99
1-Гидрокси-4-аминоантрахиноны	101
1,5-Диаминоантрахиноны	102
Активные 1,4-дизамещенные антрахиноновые красители	103
Гетероциклические производные антрахинона	103
Диантримиды и карбазолы	106
Литература	108

Глава III. Антрахиноновые кубовые красители (К. Венкатараман и В. Н. Айер)

Промежуточные продукты	112
Основные свойства и реакции	115
Хроматография и методы установления структуры	115
Реакционная способность полициклических хинонов	118
Нуклеофильное замещение	118
Введение гидрофильных групп	119
Хлорметилирование	120
Восстановление полициклических хинонов до углеводов	120
Кубование и крашение	121
Поведение на текстильных материалах	123
Производные антрахинона	124
Ациламиноантрахиноны	124
Производные хлористого цианура и родственные соединения	129
Альдазины	132
Антримиды и карбазолы	132
Имидазолы, оксазолы и триазолы	139
Триазолы и оксадиазолы	143
Акридоны	148
Хиноксалины	150
Феназины (Индантроны)	151
Оксадиазины	159
Реакция Шолля	160
Производные антрацена	165
Пирантроны	165
Дибензопиренхиноны	165
Антраптоны	166
Производные бензантрацена	166
Разные гомоциклические хиноны	181
1,9-Гетероциклические производные антрацена	185

Кубовые красители, родственные антрахиноновым. Производные периллен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты и нафталин-1,8-дикарбоновой и 1,4,5,8-тетракарбоновой кислот	188
Растворимые кубовые красители	193
Литература	196

Глава IV. Фталоцианины (Г. Бутс)	211
Фталоцианин меди	212
Производство	212
Механизм образования	214
Полиморфные формы	215
Безметалльный фталоцианин	215
Производство	215
Свойства	216
Фталоцианины других металлов	217
Непереходные элементы	217
Переходные элементы	218
Фталоцианины металлов, замещенные в ядре	221
Галогенпроизводные	221
Сульфокислоты и их производные	225
Другие производные, содержащие непосредственно связанную серу	230
Замещенные алкилпроизводные	231
Аминопроизводные	235
Азофталоцианины	235
Другие производные	237
Реакции окисления и восстановления	239
Спектральные и физико-химические свойства	242
Перспективы развития фталоцианинов	243
Литература	244

Глава V. Фталогиеновые красители (Г. Вольман)	251
Два типа структур фталогиеновых проявляющихся красителей и история их открытия	251
Дегидрофталоцианин в качестве ключевой структуры фталогиенов	253
Фталогиеновые красители группы 1	257
Фталогиеновые красители группы 2	261
Фталогиены и вспомогательные вещества, выпускаемые промышленностью	270
Применение фталогиеновых красителей. Технология и механизмы реакций	271
Литература	273

Глава VI. Органические пигменты (И. Ленуар)	274
Общий обзор	274
Типы пигментов и принятая терминология	275
Исторический очерк	276
Сравнение с неорганическими пигментами	282
Области применения органических пигментов	284
Требования, предъявляемые к органическим пигментам	285

Химическая классификация	288
Строение и свойства пигментов	290
Влияние физического состояния пигментов на их оттенок	293
Влияние методов получения на свойства пигментов	294
Современные тенденции развития пигментов	298
Строение, методы получения и свойства органических пигментов	302
Ацетоацетариллидные азопигменты	302
Пиразолоновые азопигменты	312
β-Нафтольные азопигменты	315
Азопигменты на основе 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты	319
Азопигменты на основе ариидов 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты	323
Различные моноазопигменты	329
Азопигменты на основе нафтолсульфокислот	335
Трифенилметановые пигменты и родственные соединения	337
Фталоцианиновые пигменты	342
Антрахиноновые, индигоидные и родственные им пигменты	348
Хинакридоновые пигменты	356
Диоксазиновые пигменты	370
Азотининовые пигменты	377
Флуорубиновые пигменты	386
Нафтиндолизиндионовые пигменты	390
Пигменты различного строения	394
Оценка свойств пигментов	403
Тесты на пигменты	404
Тесты на материалы, окрашенные пигментами	410
Литература	418
Предметный указатель	429

СОДЕРЖАНИЕ ТОМА I

I. Введение
II. Сырье
III. Промежуточные продукты
IV. Диазотирование и соли диазония
V. Классификация красителей
VI. Применение красителей
VII. Цвет и его измерение
VIII. Цвет и химическое строение
IX. Нитрозокрасители
X. Нитрокрасители
XI. Азокрасители. Общая характеристика
XII. Моноазо- и дисазокрасители
XIII. Протравные азокрасители
XIV. Строение металлических комплексов красителей
XV. Триазо- и полиазокрасители
XVI. Производные мочевины и циануровой кислоты
XVII. Прямые красители для хлопка, упрочняемые на волокне
XVIII. Пиразолоновые красители
XIX. Тиазоловые красители
XX. Стильбеновые красители
XXI. Азокрасители для ацетатного шелка
XXII. Азонидные красители

СОДЕРЖАНИЕ ТОМА II

XXIII. Дифенилметановые и трифенилметановые красители
XXIV. Ксантеновые и акридиновые красители
XXV. Азины, оксазины и тиазины
XXVI. Бензофеноновые, бензохиноновые и нафтохиноновые красители
XXVII. Антрахиноновые красители для ацетилцеллюлозы
XXVIII. Антрахиноновые протравные красители
XXIX. Кислотные антрахиноновые красители
XXX. Антрахиноновые кубовые красители
XXXI. Антрахиноновые кубовые красители — производные антрахинона
XXXII. Антрахиноновые кубовые красители — производные антраона
XXXIII. Индигоидные и тиоиндигоидные красители
XXXIV. Растворимые кубовые красители
XXXV. Сернистые красители
XXXVI. Серусодержащие кубовые красители
XXXVII. Фталоцианины
XXXVIII. Цианиновые красители
XXXIX. Разные красители
XL. Действие света на красители и окрашенные волокна
XLI. Зависимость между химическим строением красителей и субстантивностью
XLII. Идентификация, анализ и испытания красителей

Именной указатель
Предметный указатель
Указатель красителей

СОДЕРЖАНИЕ ТОМА III

XLIII. Введение
XLIV. Сырье
XLV. Промежуточные продукты
XLVI. Цвет и электронное состояние органических молекул
XLVII. Диазотирование и азосочетание
XLVIII. Азокрасители
XLIX. Химия металлических комплексов красителей
L. Дисперсные красители
Предметный указатель

СОДЕРЖАНИЕ ТОМА IV

I. Применение красителей для крашения текстильных материалов
II. Применение красителей в текстильной печати
III. Основные красители
IV. Катионные красители для синтетических волокон
V. Цианиновые красители
VI. Процессы цветной фотографии
VII. Фотохимия красителей
Предметный указатель

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ КОМПАНИИ

AAP	Koppers Co. Inc., Pittsburg, Pennsylvania (American Aniline Products Inc.)
ACC	Augusta Chemical Co., Augusta, Georgia
Acna	Aziende Colori Nazionali Affini A. C. N. A., Milan, Italy
BASF	Badische Anilin- und Soda-Fabrik A. G., Ludwigshafen a. Rhein
BrC	British Celanese Ltd., Spondon, England
CCC	American Cyanamid Co., Bound Brook, New Jersey
CFM	Cassella Farbwerke Mainkur A. G., Frankfurt a. Main
Chinoïn	Chinoïn Gyogyszer-es Vegyeszeti Termelek Gyara RT, Budapest, Hungary
CIBA	CIBA Ltd., Basle, Switzerland
CL	Celanese Corporation of America, New York
CN	Compagnie Nationale de Matieres Colorantes et des Produits Chimiques du Nord reunies Etablissements Kuhlmann, Paris, France
DGS	Deutsche Gold- und Silber Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt
DH	Durand & Huguenin S. A., Basle, Switzerland
Dow	Dow Chemical Co., Midland, Michigan
DuP	E. I. Du Pont de Nemours Co., Wilmington, Delaware
EKCo	Eastman Kodak Co., Rochester, New York
Ethicon	Ethicon Inc., Somerville, New Jersey
FBY	Farbenfabriken Bayer A. G., Leverkusen
FH	Farbwerke Hoechst A. G., Frankfurt/Main — Hoechst
Filature Provoust	Filature de Laine Provoust, Roubaix, France
Fran	Compagnie Française des Matieres Colorantes, Paris, France
FW	Farbenfabrik Wolfen, Kr., Bitterfeld
G	General Aniline & Film Corporation, New York
Gy	J. R. Geigy S. A., Basle, Switzerland
HCC	Hodogaya Chemical Co., Ltd., Tokyo, Japan
HH	Hardman and Holden Ltd., Manchester, England
IC	Interchemical Corporation, Hawthorne, New Jersey
ICI	Imperial Chemical Industries Ltd., Manchester, England
IG	I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. Main
K	Kalle & Co., A. G., Biebrich a. Rhein
Kewanee	Kewanee Oil Co., Bryn Mawr, Pennsylvania
KYK	Nippon Kayaku Co., Ltd., Tokyo, Japan
LBH	L. B. Holliday & Co., Huddersfield, England
MCI	Mitsubishi Chemical Industries Ltd., Tokyo, Japan
MDW	Mitsui Chemical Industry Co., Ltd., Tokyo, Japan
MLB	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Hoechst a. Main
NAC	Allied Chemical Corporation, New York
Nepera	Nepera Chemical Co., Inc., Harriman, New York
NSK	Sumitomo Chemical Co. Ltd., Osaka, Japan
OBM	Otto B. May, Inc., Newark, New Jersey
PCC	Peerless Color Co., Passaic, New Jersey
PHO	Phoenix Color & Chemical Co., Paterson, New Jersey
Pitt	Pittsburgh Coke & Chemical Co., Pittsburg, Pennsylvania

RL	Rohner Ltd., Pratteln, Switzerland
S	Sandoz Ltd., Basle, Switzerland
TE	Eastman Chemical Products (Eastman Kodak Co.), Kingsport, Tennessee
	see
Ube-Ditto	Ube-Ditto Kasai Ltd., Osaka, Japan
UCC	Union Carbide Corporation, New York
VGf	Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G., Wuppertal — Elberfeld
Vond	N. V. Fabriek van Chemische Producten, Vondelingenplaat, Holland
Whitten	H. A. Whitten Co., New York
YDC	Yorkshire Dyeware & Chemical Co. Ltd., Leeds, England

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Автор и редактор этой книги — профессор К. Венкатараман — крупнейший специалист в области химии красителей, прогрессивный деятель и педагог, создавший школу индийских химиков. В течение ряда лет он преподавал в вузах Бомбея, а затем стал директором Национальной химической лаборатории в Пуне, где продолжает работать и в настоящее время. В 1976 г. профессор К. Венкатараман избран действительным членом Академии наук СССР.

Работы в области природных красителей и кубовых антрахиноновых красителей принесли Венкатараману мировую известность.

Многотомное издание «Химия синтетических красителей» выпускается на русском языке издательством «Химия». Первые два тома вышли в 1956—1957 гг. Они написаны самим Венкатараманом и давно уже стали классическими. Третий и четвертый тома вышли в 1974—1975 гг., пятый и шестой выйдут в 1977 г. Они написаны рядом крупных специалистов из разных стран под общей редакцией Венкатарамана и охватывают мировую литературу с 1950 по 1970 г. включительно.

В семи главах пятого тома рассматриваются нафтохиноновые красители и пигменты, кислотные и кубовые антрахиноновые красители, фталоцианины и фталогены, органические пигменты и красители для волос. Восьмая глава «Оптические отбеливатели» по техническим причинам перенесена в VI том.

В каждой главе V тома специалист найдет не только удачно систематизированные новейшие данные по рассматриваемым вопросам, но и особенно ценный анализ возможных перспектив. В этом смысле особенно удачна гл. III «Кубовые антрахиноновые красители» и гл. VI, посвященная органическим пигментам и являющаяся первым в мировой литературе исчерпывающим обзором в этой области.

Перевод глав I, II, III выполнен Л. Н. Захаровым, IV и VI — В. В. Шабуровым, V — Р. С. Карлинской и VII — Э. М. Познанской.

Перевод иностранных названий красителей на русский язык сделан по правилам, изложенным в предисловии к I тому.

Книгу можно рекомендовать в качестве основного и справочного руководства для инженеров и исследователей анилинокрасочной и лакокрасочной промышленности, преподавателей вузов, а также как учебное пособие для аспирантов и студентов старших курсов при изучении химии красителей.

Л. С. Эфрос

ПРЕДИСЛОВИЕ К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

В течение нескольких лет я продумывал возможность выпуска нового издания «Химии синтетических красителей». В результате бесед со многими друзьями и коллегами, знакомыми с содержанием первых двух томов, я пришел к выводу, что необходим не пересмотр всего материала, так как лишь незначительная его часть устарела, а добавление новых сведений, полученных после 1950 г.

Успехи химии синтетических красителей за последние 20 лет поразительны. Одним из крупнейших достижений является открытие активных красителей. Проводились также обширные исследования в области промежуточных продуктов, дисперсных, катионных, цианиновых красителей, пигментов, которые привели к значительному расширению наших знаний. Поэтому я пришел к выводу, что одному человеку невозможно дать точный и авторитетный обзор всех достижений в каждой из специализированных областей химии синтетических красителей. К счастью, я получил положительный ответ на все мои приглашения участвовать в работе над дополнительными томами. Главы написаны известными учеными, работавшими в течение многих лет по теме, которая является предметом обсуждения, их имена ассоциируются со многими патентами и статьями.

В дополнительных томах дается описание не только почти всех типов синтетических красителей, но и различных видов сырья, промежуточных продуктов, а также рассматриваются такие важные проблемы, как цвет и электронные состояния органической молекулы, измерение цвета, фотохимия красителей, физическая химия крашения. Включена и отдельная глава по флуоресцентным отбеливающим агентам, так как они весьма близки к синтетическим красителям.

Дополнительные тома предназначаются в первую очередь для химиков и технологов, работающих в области синтеза красителей,

НАФТОКИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ И ПИГМЕНТЫ

Б. А. Тилак

Национальная химическая лаборатория, Пуна, Индия

однако большинство глав представляет собой обзоры по синтетической органической химии и ознакомление с ними будет интересно и вообще для всех химиков-органиков. Отличительной чертой книги является тщательное и полное освещение вопроса с критической оценкой запатентованной и опубликованной в научных журналах литературы. Обзоры достижений, имеющиеся в данных томах, указывают также направление дальнейших научных поисков.

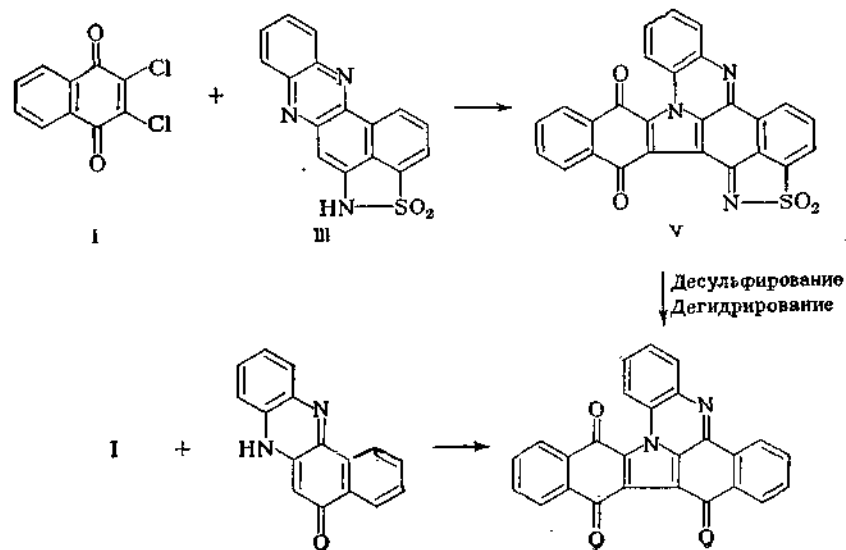
Я глубоко признателен авторам за то, что они приняли мое приглашение. Я также должен поблагодарить руководство фирм, которые нашли возможным выделить необходимое для работы время своим ведущим ученым. План этого труда многих авторов принял конкретные формы в течение тех 10 дней, которые я провел в исследовательском отделе фирмы *Farbenfabriken Bayer*. Я в неоплатном долгу перед профессором Петерсоном, доктором Дельфсом и их коллегами за ценные предложения. Я благодарен доктору Дэвису из отдела красителей фирмы *ICI* (Манчестер), который очень много помог мне. Я благодарен также Райяну, который помогал мне в редакторской работе.

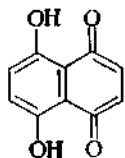
Издательство «Academic Press» взялось за выпуск этой книги с присущей ему эффективностью, и мне доставляет удовольствие поблагодарить его сотрудников. Наконец, мне хотелось бы с признательностью отметить радушие Национальной химической лаборатории и ее директора Тилака и генерального директора Центра научных и технических исследований *Атма Рама*, без помощи которых я не смог бы осуществить свой план.

К. Венкатараман

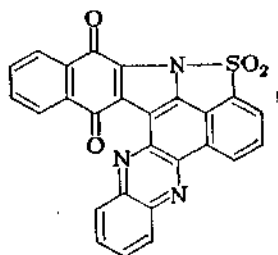
Хотя из природного сырья выделено всего несколько пигментов — производных 1,4-нафтохинона, синтетические нафтохиноновые красители получают в большом ассортименте, главным образом из 1,4-нафтохинона и 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона (I).

Для крашения текстиля применялись только нафтазарин (Бриллиантовый ализариновый черный В) (II), его производные и кубовый краситель Индантреновый желтый 6GD. Последний не мигрирует и обладает хорошей светопрочностью (4—5 баллов). Его получают взаимодействием I и азина (III), образующегося в результате конденсации нитрозоафтсультама с *o*-фенилендиаминном.





II



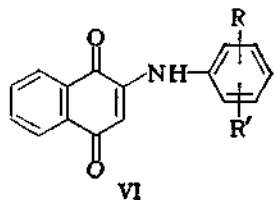
IV

Индантреновому желтому 6GD ранее [1] приписывали структуру IV. Однако встречным синтезом было установлено, что он имеет строение V [2] (см. схему на стр. 17).

Интерес к нафтохиноновым красителям возрос в последние годы в связи с открытием превосходных красящих свойств фуранонафтохинонов и 2,3-фталонилпирроколинов. В данной главе рассматриваются некоторые интересные реакции, применяемые при синтезах этих красителей и обсуждается влияние степени копланарности молекул красителей на сродство к целлюлозе и синтетическим волокнам.

КРАСИТЕЛИ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ 1,4-НАФТОХИНОНА

1,4-Нафтохинон легко реагирует с ароматическими аминами в кипящем метаноле, давая ярко окрашенные 2-ариламино-1,4-нафтохиноны (VI). Красители, содержащие атомы фтора, окрашивают шерсть и полиэфирные волокна в красный, желтый, оранжевый и фиолетовый цвета с хорошей прочностью к действию света, мокрому обработкам и трению [3]



$R = n\text{-F}, m\text{-CF}_3, n\text{-OCF}_3, n\text{-SCF}_3, n\text{-SO}_2\text{CF}_3; R' = \text{H}, \text{Cl}$

VI

КРАСИТЕЛИ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ 2,3-ДИХЛОР-1,4-НАФТОХИНОНА

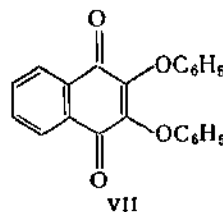
2,3-Дихлор-1,4-нафтохинон вследствие его доступности и высокой реакционной способности получил широкое применение для синтезов нафтохиноновых красителей и пигментов. Наличие двух карбонильных групп обуславливает легкость замены атомов хлора нуклеофильными реагентами с образованием монозамещенных,

2,3-дизамещенных или гетероциклических производных 1,4-нафтохинона.

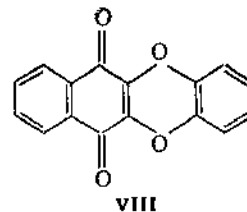
Опубликованы обзоры по химии I и его производных [4—6]. Благодаря интенсивной окраске и сродству к целлюлозе и гидрофобным волокнам гетероциклические хиноны, получаемые из I, нашли применение в качестве красителей и пигментов. Ниже рассмотрены некоторые красители, образующиеся при взаимодействии I с различными нуклеофильными агентами.

РЕАКЦИЯ 2,3-ДИХЛОР-1,4-НАФТОХИНОНА С ФЕНОЛАМИ. ФУРАНОНАФТОХИНОНЫ

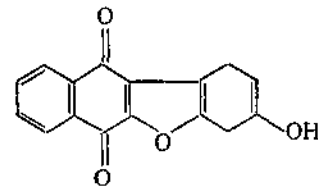
При нагревании I с фенолятом калия получается 2,3-дифенокси-1,4-нафтохинон (VII) [7]. Взаимодействие I с пирокатехином в присутствии диэтиламина дает диоксановое производное (VIII). Резорцин и другие *meta*-замещенные фенолы реагируют с I с образованием 3-замещенных бензонафтофурандионов, например IX, относящихся к бразанхинонам [8, 9]



VII

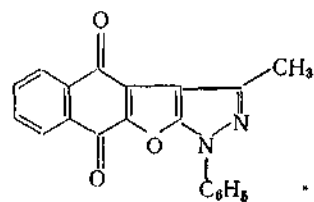


VIII

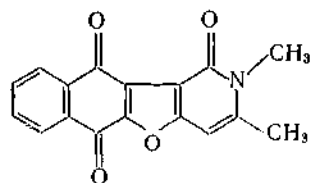


IX

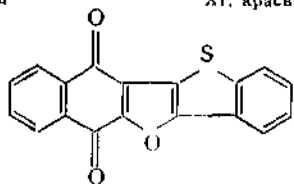
Хотя продукту реакции I с резорцином бразанхиноновая структура была приписана Либерманом [8] еще в 1899 г., его строение было доказано только в 1954 г. Чатериа [9]. Он получил 3-метоксибразанхинон при взаимодействии 6-метоксикумарандиона с феноцилбромидом и доказал его идентичность продукту, образующемуся при метилировании соединения, полученного Либерманом. Возможность применения бразанхинонов в качестве кубовых красителей была впервые изучена Айстертом [10], получившим ряд 3-замещенных бразанхинонов конденсацией различных *meta*-замещенных фенолов с I. При использовании других гидроксипроизводных или енольных гетероциклических соединений, в частности 3-метил-1-фенил-5-пиразола, 4-гидрокси-1-метил-3-пиколаона и 3-гидроксиитонафтена, получают бразанхиноны X—XII, которые имеют плохое сродство к хлопку



X; красный

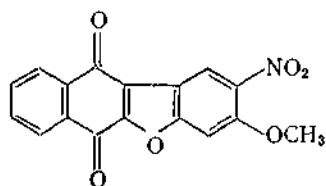


XI; красновато-оранжевый

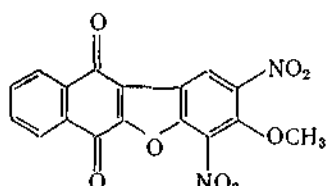


XII; синий

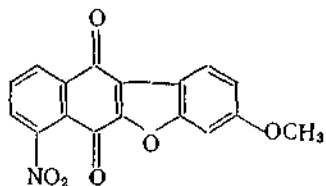
При атаке бразанхинонов электрофильными агентами последние вступают в бензольную часть молекулы. Так, нитрование 3-метоксибразанхинона дает мононитро- (XIII) и динитропроизводное (XIV). Для получения бразанхинонов с заместителями в нафталиновой части молекулы в реакцию с фенолами вводят соответственно замещенные производные 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона. Например, при взаимодействии 5-нитро-2,3-дихлор-1,4-нафтохинона с *m*-метоксифенолом получается смесь 7- и 10-нитро-3-метоксибразанхинонов XV и XVI [11], применяющихся в качестве кубовых красителей



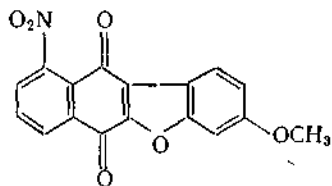
XIII



XIV



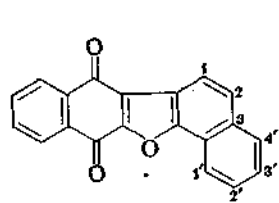
XV



XVI

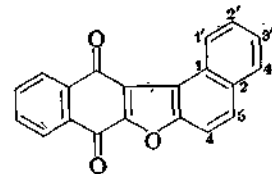
Конденсация I с α - и β -нафтолами в присутствии акцептора кислоты, например пиридина, ведет к образованию динафтофурандионов — бразанхинонов XVII и XVIII, обладающих слабым сродством к хлопку [10, 12—14].

Бензобразанхиноны из бром-[14], бензоил-[15] и бензамидо-[14, 15] замещенных α - и β -нафтолов субстантивны к хлопку. Введе-



XVII

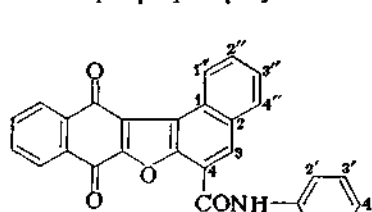
2—H, Br, COC₆H₅, CONHC₆H₅
2'—OH, OCH₃
4'—OH, OCH₃



XVIII

2'—OH, OCH₃
3'—Br, CONHC₆H₅
4'—OCH₃, CONHC₆H₅

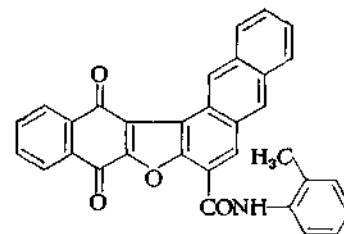
ние карбоксианилидной группы в 4-положение XVIII дает краситель [14], обладающий большим сродством к хлопку по сравнению с изомерным красителем с той же группой в положении 3' [15a]. Аналогично, 2-гидрокси-3-нафтанилид (Нафтол AS) субстантивен, тогда как 2-гидрокси-6-нафтанилид несубстантивен к хлопку [16]. Бензобразанхиноны, получающиеся при конденсации I с Нафтолом AS, дают ярко-желтые выкраски по хлопку, обладающие хорошими прочностными свойствами по отношению ко всем воздействиям, за исключением хлора. Конденсация I с рядом более сложных нафтолов из группы Нафтола AS, в частности с Нафтолами AS-E, AS-TR, AS-OL, AS-RL, AS-BG, AS-BO, AS-SW, AS-LB и AS-GR [17, 18], приводит к производным бразанхинона, обладающим удовлетворительной субстантивностью к хлопку. Тогда как из 2-гидрокси-3-нафтанилидов получают красители от желтого до оранжевого, Нафтолы AS-LB, AS-GR и AS-SG [19] дают коричневые выкраски. Красители из 2-гидрокси-3-нафтанилидов могут применяться в качестве электроцветокопировальных материалов и в ксерографии [20]:



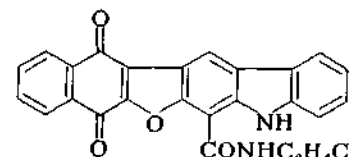
Из Нафтолов

AS-E → 4'-Cl
4'-Br
3''-Br

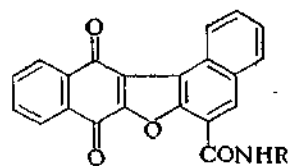
AS-D → 2'-CH₃
AS-TR → 2'-CH₃, 4'-Cl
AS-RL → 4'-OCH₃
AS-OL → 2'-OCH₃
AS-BG → 2', 5'-(OCH₃)₂
AS-BS → 3'-NO₂



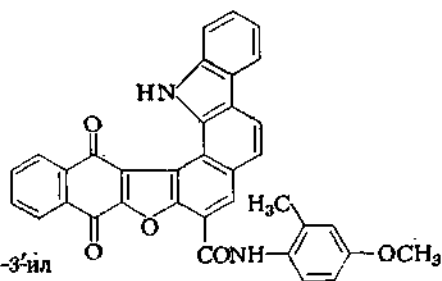
Из Нафтола AS-GR



Из Нафтола AS-LB



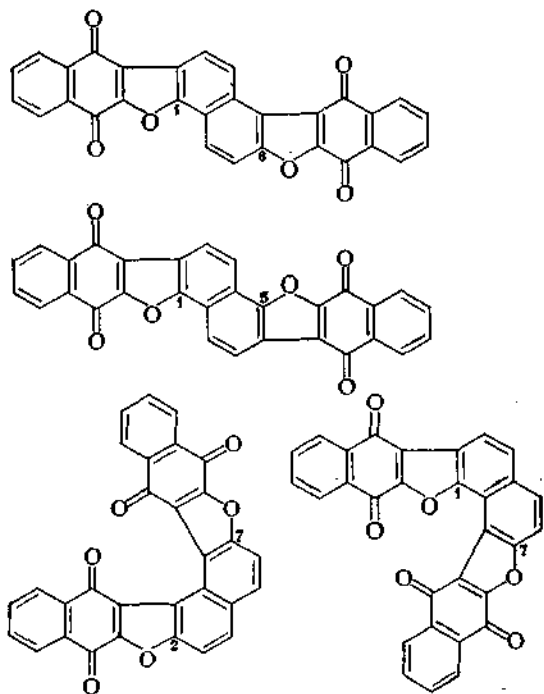
Из Нафтолов

AS-BO \rightarrow R = α -нафтилAS-SW \rightarrow R = β -нафтилAS-S \rightarrow R = 2'-метоксибензофуран-3'-ил

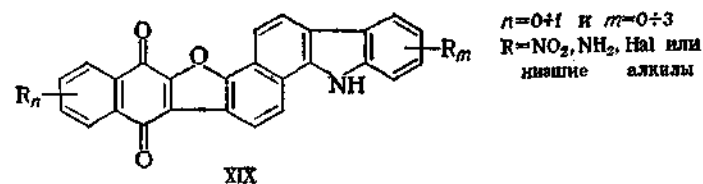
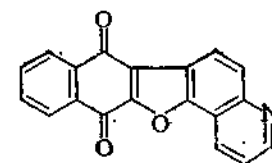
Из Нафтола AS-SG

Диоксинафталины при взаимодействии с I образуют ряд дибразанхинонов, содержащих два нафтохиноновых остатка [21] и дающих по хлопку красивые и прочные коричневые выкраски.

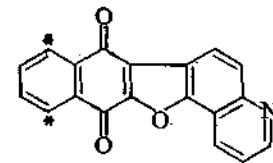
В литературе описаны бразанхиноны из 1- и 2-антролов [22], 1,5- и 1,8-антрадиолов [22], гидроксibenзокумарина [23] и 3'-гидроксibenзокарбазола [24]



Известны также коричнево-красные кубовые красители строения XIX, обладающие на хлопке хорошими прочностными свойствами ко всем воздействиям:


 $n=0+1$ и $m=0+3$
 $R=NO_2, NH_2, Hal$ или
 другие алкилы


XX

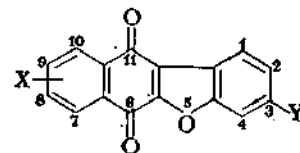


XXI

При конденсации I с 5-, 6- и 7-гидроксихинолинами в реакции принимает участие не гетероциклический атом азота, а фенольный гидроксил и образуются нафтофуорохинолиндноны, например XX [5].

Нафтофуорохинолиндноны (XXI) с аминогруппами в положениях, отмеченных звездочками, используются в качестве дисперсных красителей, а четвертичные аминопроизводные — в качестве красителей для синтетических волокон, содержащих кислотные группы, например модифицированных полиэфирных и других волокон [25]. Эти красители получают при конденсации 5-нитро-2,3-дихлор-1,4-нафтохинона с соответствующим гидроксхинолином. Восстановление нитропроизводного ведется щелочным гидросульфитом.

В настоящее время проводятся обширные исследования в области применения бразанхинонов в качестве кубовых красителей и красителей для синтетических волокон. Например, вещества, имеющие строение XXII, используются в качестве дисперсных красителей для терилена [26]:



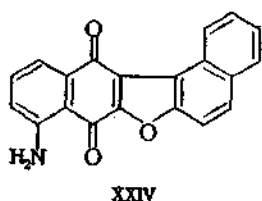
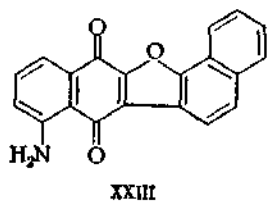
XXII

 $X=7$ -или $10-NO_2, NH_2, Cl$ или Br
 $Y=H, OH$ или OCH_3

В то время как 7-бром-3-метоксибразанхинон окрашивает териленовое полиэфирное волокно в зеленовато-желтый цвет с превосходной стойкостью к сублимации, 7-аминопроизводное дает прочную ярко-красную выкраску.

Известен ряд интересных кубовых красителей, в молекулах которых динафтофурандионовая система связана с остатками

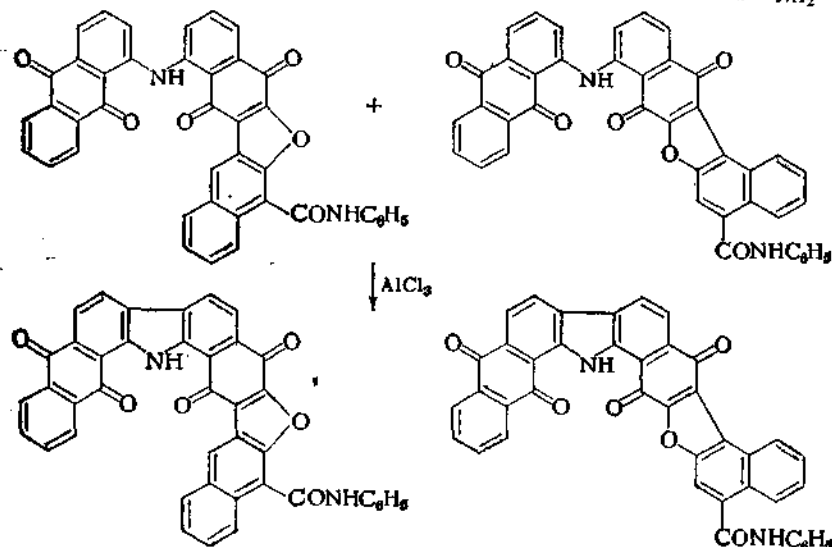
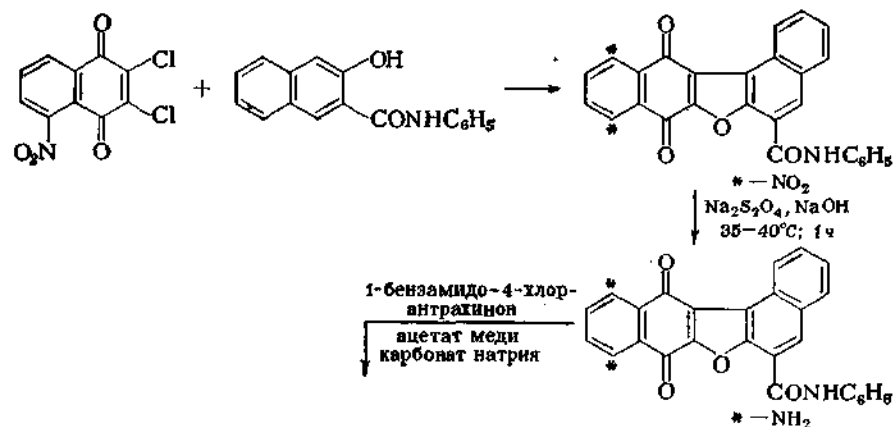
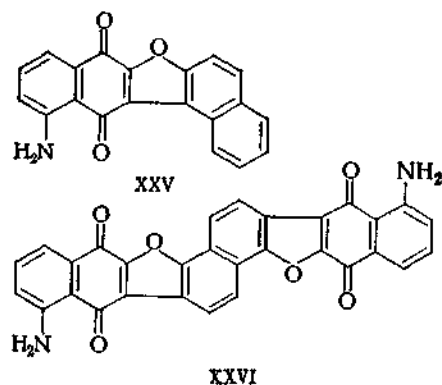
других кубовых красителей. Эти красители синтезируют из амидинафтофурандионов XXIII и XXIV. Продукт, полученный нагреванием XXIII с дибромдифенилпиренхиноном в нитробензоле



при 200—205 °С в течение 2 ч в присутствии кальцинированной соды и меди, окрашивает хлопок в черновато-коричневый цвет из щелочно-гидросульфитной ванны [26]. Выкраски стойки к стирке, действию хлора и света. При использовании XXIV вместо XXIII образуется черный краситель [27]. Взаимодействием XXIII с дибромантрахиноном в аналогичных условиях получают краситель, дающий на хлопке голубовато-серый оттенок. Реакция тетрабромпирантрона и XXIII в тех же условиях дает нейтрально-серый кубовый краситель. Синий кубовый краситель получают при взаимодействии трибромизовиолантрона с XXIII.

Нагреванием XXIII с *n*-дибромбензолом в нитробензоле при 200—205 °С в течение 20 ч в присутствии ацетата калия и хлорида меди синтезируют серый кубовый краситель. Аналогично, продуктом взаимодействия XXIII с 4,4'-дибромдифенилом является голубовато-серый кубовый краситель. Фиолетово-серый кубовый краситель получают из 1,3,5-трибромбензола и XXIII. Тогда как продукт конденсации XXIII и 1,2,4-трибромбензола дает коричневатые выкраски, краситель, получающийся при взаимодействии XXIII и 2,4-дибромтолуола, обладает нейтральным серым оттенком. Все перечисленные красители окрашивают хлопок из щелочно-гидросульфитной ванны и дают выкраски, отличающиеся хорошими и отличными прочностными свойствами по отношению к стирке, действию хлора и света.

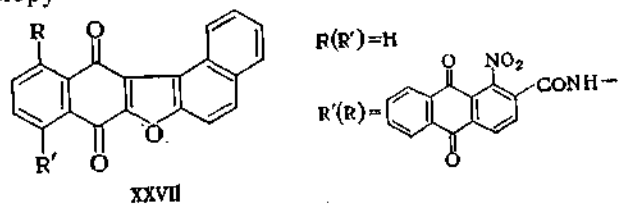
Конденсация 5-нитро-2,3-дихлор-1,4-нафтохинона с Нафтолом AS в присутствии пиридина при 100—110 °С в течение 3 ч приводит к получению смеси бензобразанхинонов с нитрогруппой в одном из отмеченных звездочками положений. При восстановлении смеси нитросоединений гидросульфитом в щелочной среде получают соответствующие амины. Последние окрашивают хлопок из щелочно-гидросульфитной ванны в прочный красный цвет. Конденсация смеси аминов с 1-бензамидо-4-хлорантрахиноном в присутствии ацетата меди и карбоната натрия в нитробензоле дает смесь антримидов, которая при нагревании с хлоридом алюминия в течение получаса при 55—60 °С в нитробензоле превращается в смесь двух карбазольных производных. Эта смесь образует синий раствор в



серной кислоте и оранжево-коричневый щелочной куб, из которого хлопок может быть окрашен в коричневый цвет с хорошей прочностью.

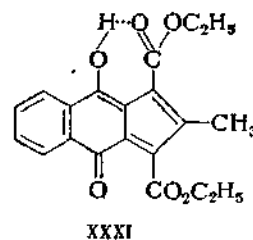
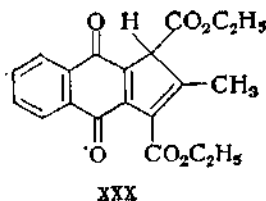
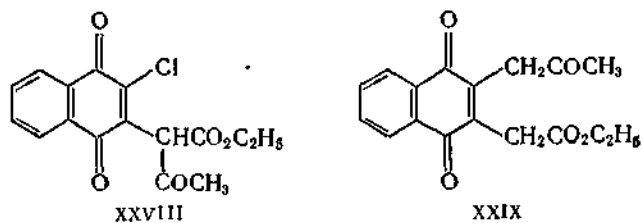
При реакции аминодинафтофурандиона (XXV) с терефталойлхлоридом в нитробензоле получается яркий оранжево-красный кубовый краситель [29]. Аналогично при нагревании диаминодибразанхинона (XXVI) с хлористым бензоилом в нитробензоле образуется коричневый кубовый краситель [29].

Смесь 8- и 11-аминопроизводных динафто[1,2b:2',3'd]фуран-7,12-диона при взаимодействии с хлорангидридом 1-нитро-2-антрахинонкарбоновой кислоты дает красный краситель, обладающий хорошей прочностью по отношению ко всем воздействиям и особенно к хлору



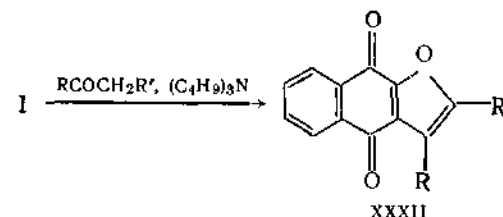
РЕАКЦИЯ 2,3-ДИХЛОР-1,4-НАФТОХИНОНА С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АКТИВНУЮ МЕТИЛЕНОВУЮ ГРУППУ. 2,3-ФТАЛОИЛПИРРОКОЛИНЫ

Описана реакция I и ацетоуксусного эфира в присутствии этилата натрия с образованием этилового эфира 3-(2-хлор-1,4-нафтохинонил)ацетоуксусной кислоты (XXVIII) и красного продукта, которому было приписано строение XXIX [30]. Однако вещество с формулой XXIX может быть желтым, но не красным. Поэтому для красного вещества была предложена структура XXX [31]



Ван-Аллен, Рейнольдс и Адел [32], однако, на основании данных ЯМР, УФ- и масс-спектрометрии пришли к заключению, что вышеописанный красный продукт может быть представлен структурой XXXI. Синглет с $\delta = 6,4$ в ПМР-спектре указывает на присутствие связанной водородной связи гидроксильной группы. При этом на спектр поглощения не влияет изменение концентрации вещества, что говорит о внутримолекулярном характере водородной связи.

Пратт и Райс [33] наблюдали образование фуранонафтохиноновых производных (XXXII) при реакции I с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, в присутствии трибутиламина:

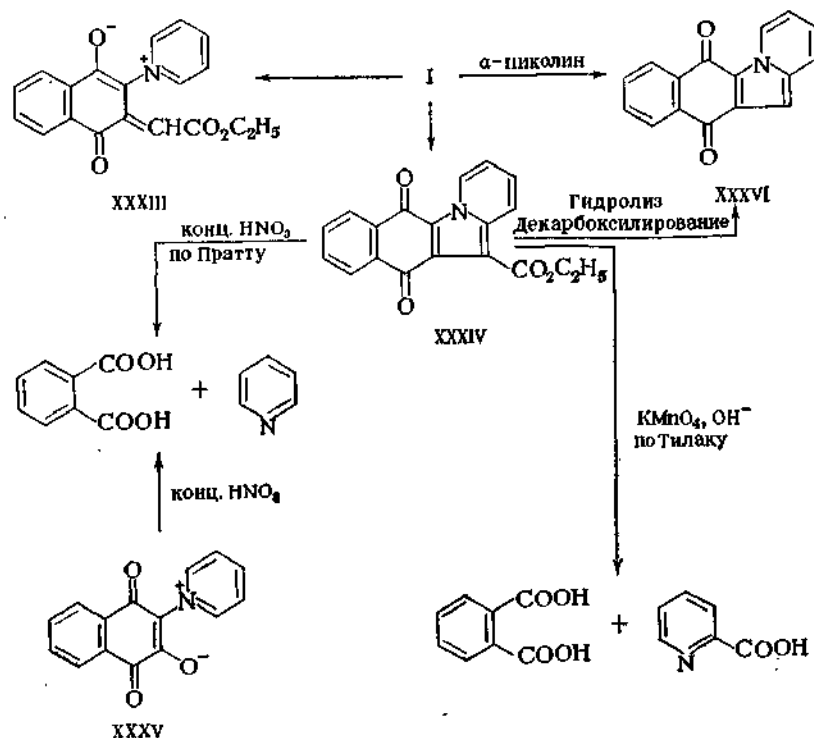


В качестве соединений с активной метиленовой группой могут использоваться, например, ацетилацетон, ацетоуксусный эфир, бензоилацетон, бензоилацетонитрил и дибензоилметан.

2,3-Фталоилпирроколины

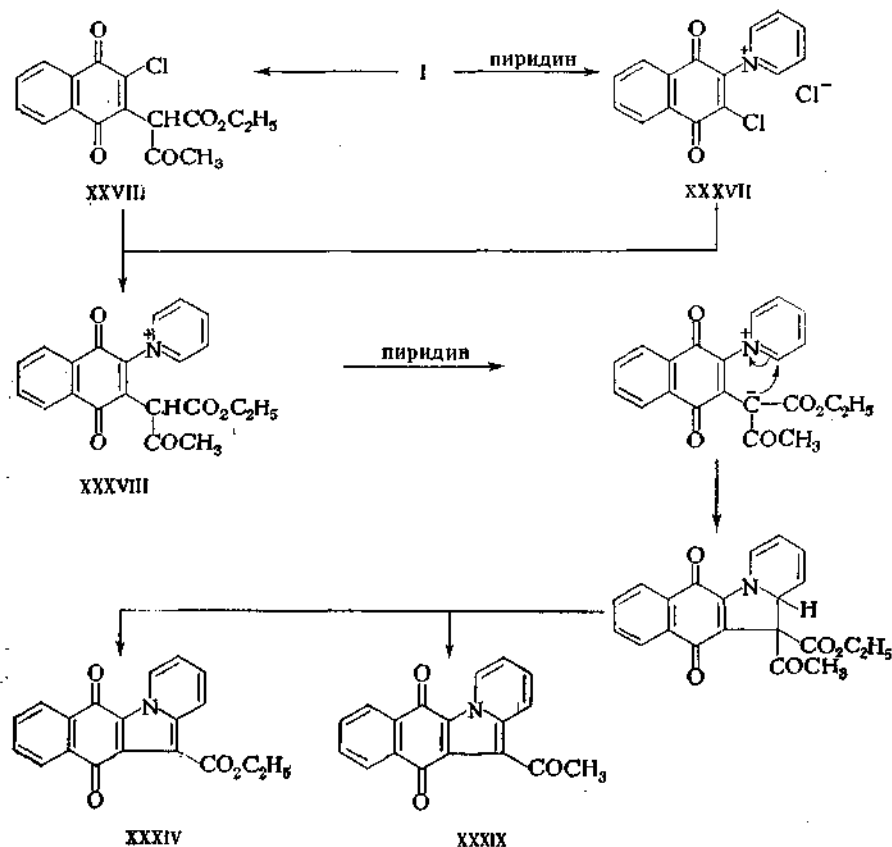
С целью синтеза фуранонафтохинонов Тилак и Сурияраяна [34] подействовали на I ацетоуксусным эфиром в присутствии пиридина. Продуктом реакции оказалось оранжевое хиноидное соединение, содержащее азот, которому была приписана структура XXXIII. Пратт, Лукенбах и Эриксон [35] рассматривали оранжевое соединение как 1-карбэтокси-2,3-фталоилпирроколин (XXXIV).

В качестве подтверждения они указывали на образование фталевой кислоты и пиридина при окислении оранжевого соединения концентрированной азотной кислотой. Тилак, Эйкая и Сурияраяна [36] обнаружили, что как оранжевое хиноидное соединение, так и бегани пиридиния (XXXV) в тех же условиях образуют фталевую кислоту и пиридин

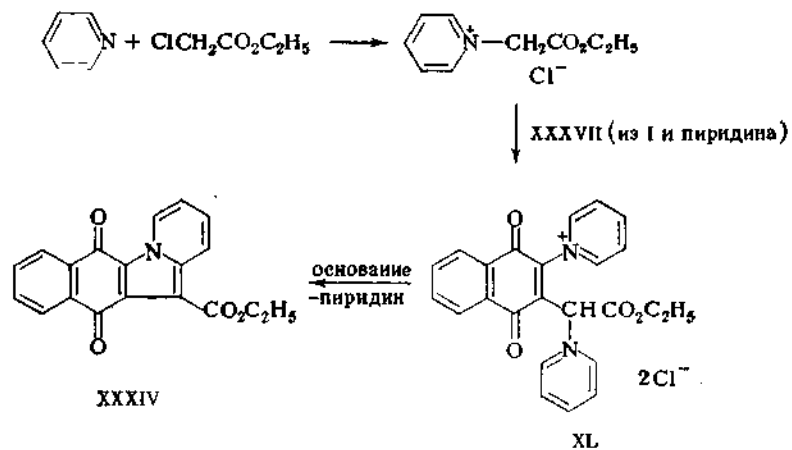


Таким образом, на основании результатов окислительной деградации с применением азотной кислоты вряд ли возможно сделать выбор между структурами XXXIII и XXXIV. Решающее доказательство в пользу структуры XXXIV было получено [36] с помощью окисления оранжевого соединения перманганатом калия в щелочной среде, которое ведет к образованию фталевой и пиколиновой кислот. Синтез 2,3-фталойлпирроколина (XXXVI) из I и α -пиколина и, с другой стороны, превращение XXXIV при гидролизе и дальнейшем декарбоксилировании в XXXVI окончательно доказали справедливость формулы XXXIV.

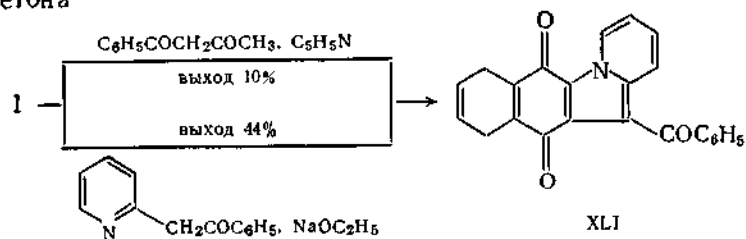
Ниже представлен механизм образования 1-карбэтокси-2,3-фталойлпирроколина из I и ацетоуксусного эфира:



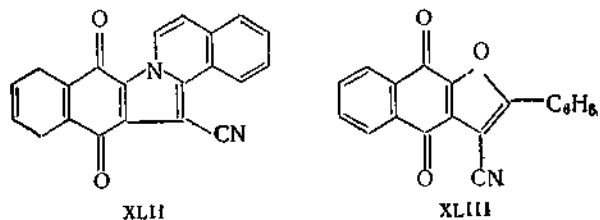
Применение этилового эфира хлоруксусной кислоты вместо ацетоуксусного эфира в реакции с I ведет к увеличению выхода 1-карбэтокси-2,3-фталойлпирроколина [37]. Процесс идет при нагревании I, этилового эфира хлоруксусной кислоты и пиридина в диметилформамиде или диоксане до 100—110 °C в течение 2 ч. Пиридин реагирует с этилхлорацетатом, образуя четвертичную соль, которая легко дает активный азотистый ирид (XL) взаимодействием с хлоридом 2-хлор-1,4-нафтохинон-3-пиридиния (XXXVII). Далее происходит циклизация с последующим отщеплением пиридина. В этом методе единственным продуктом является 1-карбэтокси-2,3-фталойлпирроколин (XXXIV), тогда как при использовании ацетоуксусного эфира наряду с XXXIV образуется 1-ацетил-2,3-фталойлпирроколин (XXXIX)



Синтез этилового эфира 2,3-фталойлпирроколин-1-карбоновой кислоты (XXXIV) послужил толчком к интенсивному изучению взаимодействия I с различными соединениями, содержащими активную метиленовую группу. Эфиры цианоуксусной кислоты, ацетилацетон [38], дибензоилметан, малоновый эфир [36] реагируют с I в присутствии пиридина, образуя соответствующие фталойлпирроколины. В реакции успешно используются замещенные 2,3-дихлор-1,4-нафтохиноны, а также производные пиридина — 4-пиколин [36], фенилпиридин [39], 4-карбэтоксипиридин и коллидины [5]. Повышение выхода 1-бензоил-2,3-фталойлпирроколина (XLI) достигается при использовании фенил- α -пиколинилкетона вместо бензоилацетона



Хотя хинолины не реагируют с I и с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, изохинолин легко образует соответствующие фталойлбензоилпирроколины

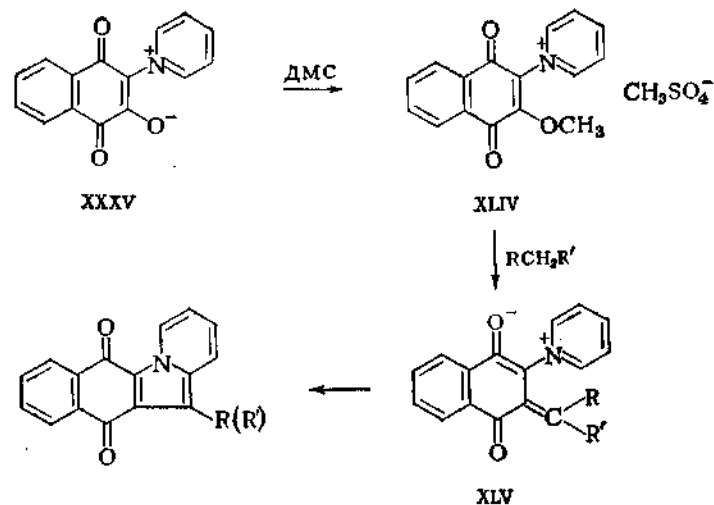


В то время как бензоилацетонитрил дает с I в присутствии изохинолина пирроколиновое производное (XLI), в присутствии пиридина реакция идет с образованием 2-фенил-3-циано[2,3-*b*]нафтофуран-4,9-диона (XLI) [33].

Синтезы 2,3-фталойлпирроколинов замыканием кольца в илден-енольных бетаинах

Метилирование бетаина пиридиния (XXXV) диметилсульфатом приводит к образованию метосульфата 3-(2-метокси-1,4-нафтохинонил)пиридиния (XLIV). Последний реагирует с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, давая илден-енольные бетаины общей формулы XLV, которые в отдельных случаях могут быть изолированы.

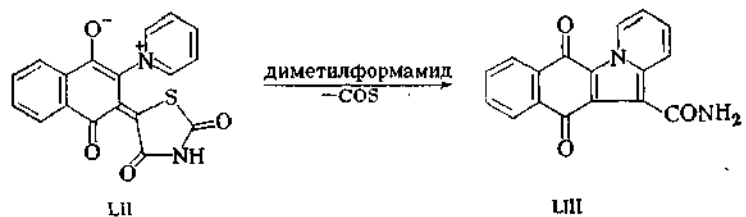
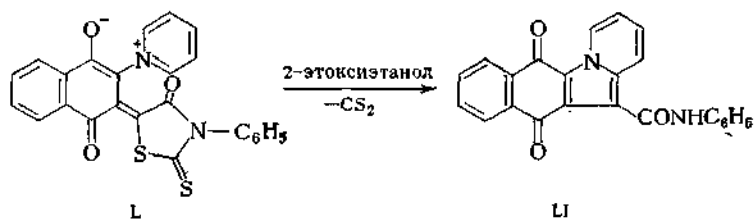
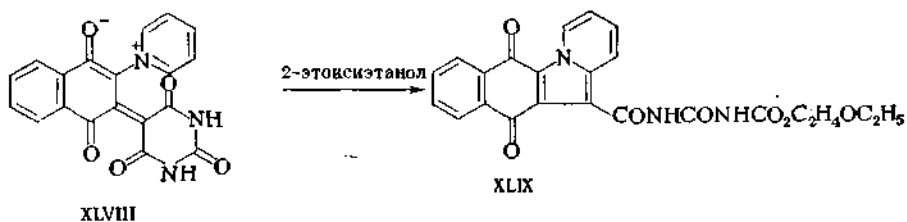
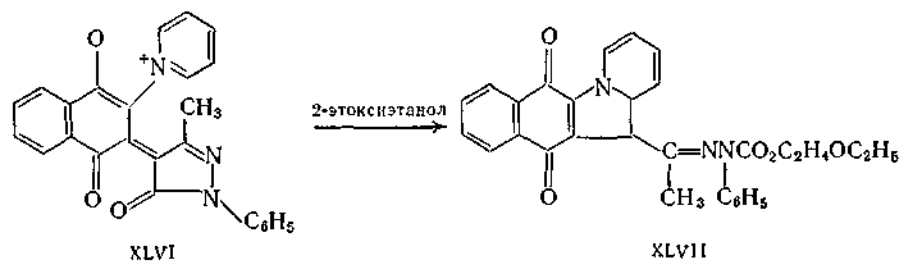
При нагревании они циклизируются в 2,3-фталойлпирроколины [40]. Для илден-енольных бетаинов (XLV) характерна синяя окраска, по мере замыкания кольца сменяющаяся коричневой



Представляют интерес реакции с участием растворителей, применяемых при циклизации [40]. Так, илден-енольный бетаин (XLVI), образующийся из XLIV и 1-фенил-3-метил-5-пиразолона, при нагревании с 2-этоксиэтанолом дает XLVII.

Получающийся из барбитуровой кислоты и XLIV илден-енольный бетаин XLVIII при нагревании с 2-этоксиэтанолом образует пирроколиновое производное XLIX. Отщепление сероуглерода и тиоокиси углерода приводит к образованию пирроколинов LI и LIII

из соответствующих илиден-енольных бетайнов L и LII

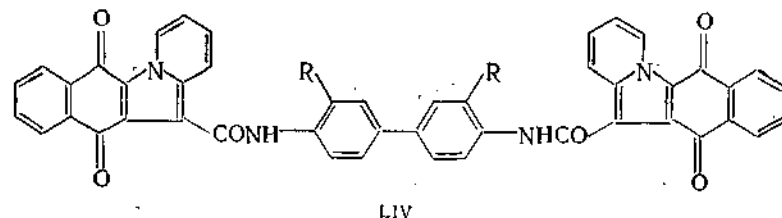


Фталоилпирроколины были впервые синтезированы Тилаком с соавторами [31, 34, 36] с целью получения кубовых красителей для хлопка. Однако 1-карбэтокси-, 1-ацетил- и 1-бензоил-2,3-фталоилпирроколины слабо закрашивают хлопок и поэтому не представляют интереса как кубовые красители [40]. Для получения ценных кубовых красителей 1-карбэтокси-2,3-фталоилпирроколин гидролизуют спиртовой щелочью до свободной кислоты, которую затем превращают в хлорангидрид. При реакции с бензидином и *o*-толидином получают красители типа LIV, дающие красивые и прочные фиолетовые выкраски по хлопку [42]. Взаимодействие 2,3-фта-

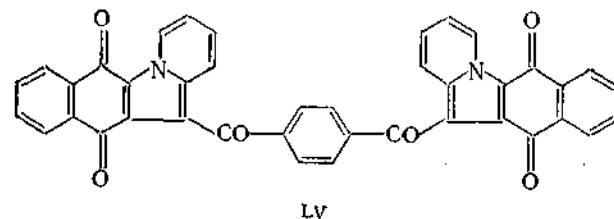
лоилпирроколин-1-карбонилхлорида с хлоранилинами, толуидинами, дегидротн-*n*-толуидином приводит к образованию арилидов, обладающих слабой субстантивностью к хлопку [41, 42].

Интересные красовато-оранжевые красители (LV) получены из I и Нафтолов AS-LS и AS-L3G [36, 42, 43].

1-Карбэтокси-2,3-фталоилпирроколин не представляет интереса в качестве кубового красителя, но окрашивает ацетатный шелк в красивый золотисто-желтый цвет со средней прочностью [39]



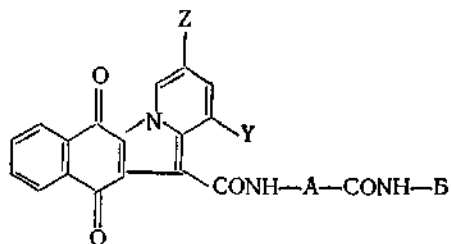
R = H, CH₃



Многие 1-карбоксариламидо-2,3-фталоилпирроколины нашли применение в качестве кубовых красителей и пигментов. Они используются для окрашивания в массу синтетических волокон, поливинилхлорида, полиэтилена, резины, а также для типографской краски и обладают хорошей свето- и теплостойкостью, а также отличной устойчивостью к миграции и к растворителям.

Описаны пигменты от желтовато-красного до фиолетового цвета общей формулы LVI, отличающиеся хорошей прочностью ко всем воздействиям [44]. Ярко-красный пигмент (LVIII) образуется при кипячении хлорангидрида 2,3-фталоилпирроколин-1-карбоновой кислоты с 2-аминобензоил-3',4',5'-трихлоранилидом (LVII) в *o*-дихлорбензоле в течение 6 ч [44]. При взаимодействии хлорангидрида LIX с ароматическими аминами получается ряд ариламинов, применяющихся для типографской краски и для окрашивания поливинилхлорида и лаков [45]. Так, конденсация 3,4,5-трихлоранилина с LIX дает ярко-красный пигмент LX. Красный кубовый краситель (LXI), использующийся также в качестве пигмента, образуется при конденсации 2 моль хлорангидрида

2,3-фталонилпирроколин-1-карбоновой кислоты с 2,6-диаминопиридином



LVI

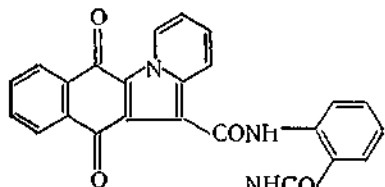
A — замещенный или незамещенный арилен; заместители:

Hal, Alk, O-Alk, O-Ar, O-Ar-Hal

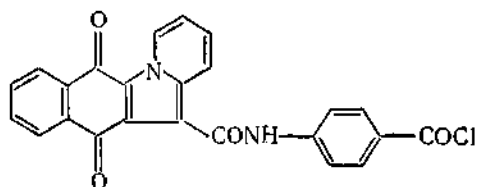
B — фенил, α- или β-нафтил с заместителями:

Hal, Alk, O-Alk, CF₃, CN, RCO, ArCO, NO₂, CONHAlk, SO₂NHAlk, SO₂Alk, SO₂Ar;

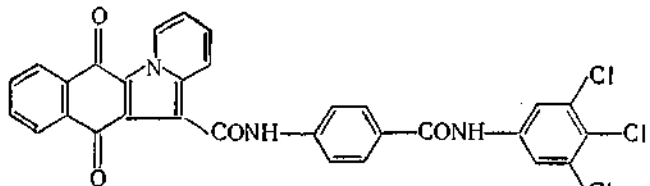
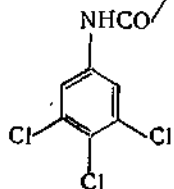
Y и Z = H или один из них — Alk.



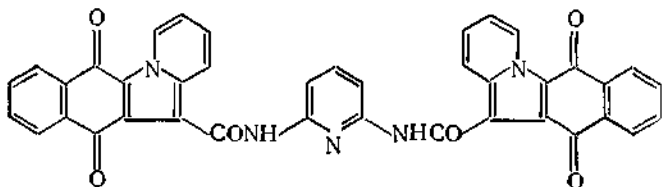
LVIII



LIX



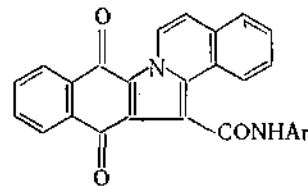
LX



LXI

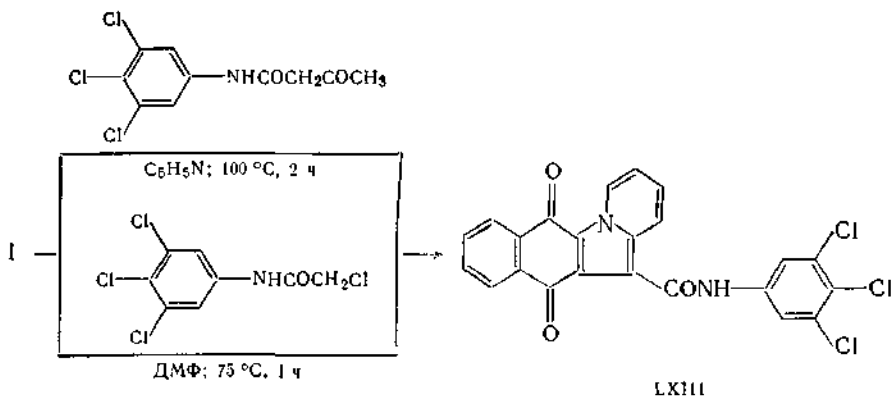
Гетероциклические пигменты от желтого до красного цветов (LXII) получаются при конденсации хлорангидрида 2,3-фталонил-

бензопирроколин-1-карбоновой кислоты с различными аминами [47, 48]



LXII

Ариламины производные 2,3-фталонилпирроколинов можно также синтезировать при реакции I с ацетоацетарилидами и пиридином [45, 48—50]. Например, I и ацетоацет-3,4,5-трихлоранилид в присутствии пиридина или диметилформамида дают ярко-красный пигмент (LXIII)



Ариламины на основе 2,3-фталонилпирроколинов подвергаются всестороннему изучению, направленному на поиски новых ценных пигментов.

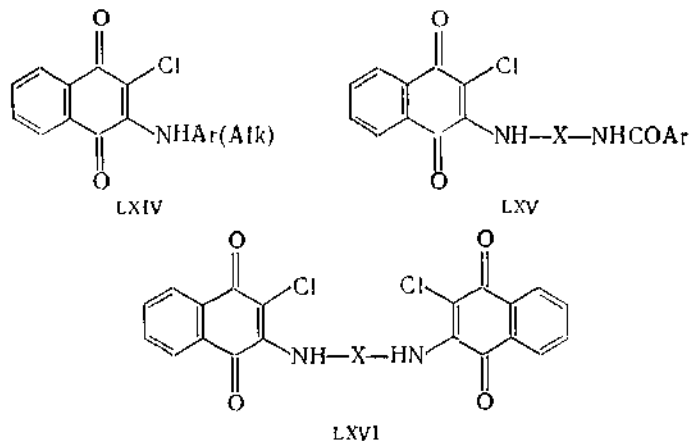
РЕАКЦИЯ 2,3-ДИХЛОР-1,4-НАФТОХИНОНА С АМИНАМИ

2-Ариламино-3-хлор-1,4-нафтохиноны и N, N'-ди-3-(2-хлор-1,4-нафтохинонил)ариленамины

2,3-Дихлор-1,4-нафтохинон (I) легко реагирует с жирными и ароматическими аминами, давая 2-алкил- и 2-ариламино-3-хлор-1,4-нафтохиноны (LXIV). Второй атом хлора в I не замещается даже при использовании избытка амина. Чтобы он получил достаточную для замещения подвижность, монозамещенное производное необходимо пронитрозировать или проацетилировать. При реакции I с такими ароматическими аминами, как о-хлоранилин, о-толуидин и 2,4-дихлоранилин, выходы 2-ариламино-3-хлор-1,4-нафтохинонов вследствие пространственных затруднений очень низки. Повышение основности аминов уменьшает роль стерических

факторов; так, введение в реакцию с I *o*-анизида или *o*-амино-фенола [51] увеличивает выход 2-ариламино-3-хлор-1,4-нафтохинонов.

Буы Хой [52] получил ряд 2-ариламино-3-хлор-1,4-нафтохинонов (LXIV), непригодных, однако, в качестве кубовых красителей. При действии гидросульфита в щелочной среде при 60°C (в процессе кубования) они гидролизуются до 2-ариламино-3-гидрокси-1,4-нафтохинонов и 2-хлор-3-гидрокси-1,4-нафтохинона [53]. Отсутствие субстантивности этих красителей, очевидно, можно объяснить их гидролизом в процессе крашения. Как было обнаружено, проведение крашения при низкой температуре обеспечивает достаточную стабильность красителей. Тилак с сотрудниками синтезировал ряд моно- и динафтохинониламинов при реакции I с моно- и диаминами. За исключением производных дегидро-*o*-*p*-толуидина (коричнево-красный краситель) и примулиновых оснований (красновато-коричневый), 2-ариламино-3-хлор-1,4-нафтохиноны (LXIV) не субстантивны к хлопку, хотя многие из них дают прочные к стирке выкраски на шерсти

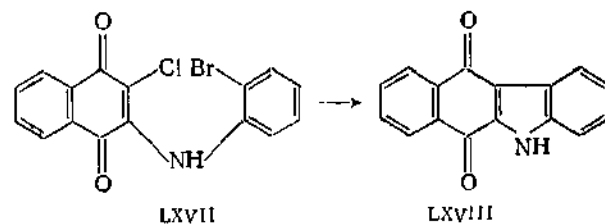


При взаимодействии I с диаминами в зависимости от количества взятого амина получают моно- или биснафтохинониламины. Мононафтохинониламины имеют слабое сродство к хлопку; субстантивность и прочность их можно увеличить ацилированием свободных аминогрупп хлорангидридами бензойной, коричной и азобензол-4,4'-дикарбоновой кислот с образованием LXV. Биснафтохинониламины (LXVI), в основном, имеют большее сродство к хлопку и дают непрочные фиолетовые выкраски [54].

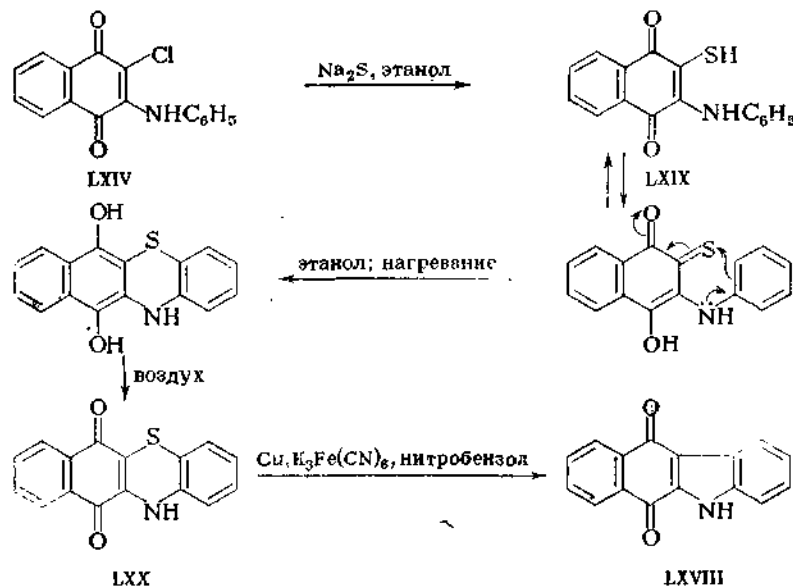
2,3-Фталоиндолы

2-(*o*-Бромариламино)-3-хлор-1,4-нафтохиноны (LXVII) при нагревании с медным порошком в кипящем нитробензоле дают фталоиндолы (LXVIII) [55]; в этой реакции используются разнооб-

разные замещенные анилины, β -нафтиламин и бензидин:



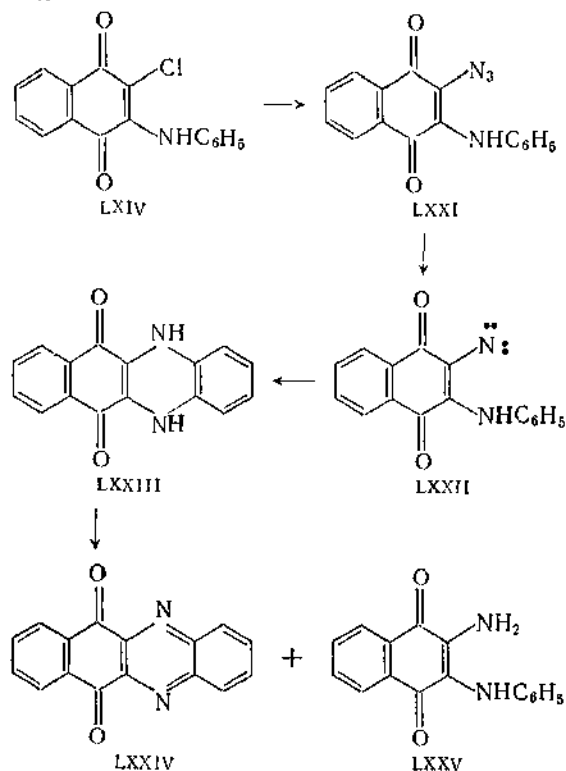
В качестве кубовых красителей фталоиндолы дают по хлопку желтые выкраски. Незамещенный фталоиндол применяется как кубовый краситель по шерсти под названием Гелиндоновый желтый R (CI 56070) [56, 57]. Одним из возможных методов получения 2,3-фталоиндолов является обессеривание линейных нафтотиазинхинонов (LXX) в кипящем нитробензоле при действии меди или окислителей, например красной кровяной соли [58]. Линейные нафтотиазинхиноны, в свою очередь, получают при окислении воздухом кипящего спиртового раствора 2-ариламино-3-меркапто-1,4-нафтохинонов (LXIX) [59]:



Нафтотиазинхиноны имеют глубоко-синюю окраску, но вследствие некопланарности не проявляют субстантивности к синтетическим волокнам в качестве дисперсных красителей [60].

Диазанафтаценхиноны

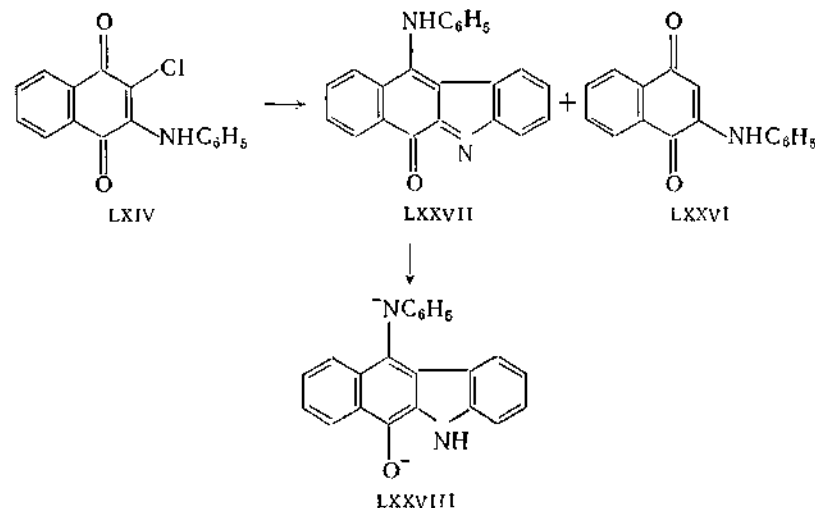
Взаимодействие 2-ариламино-3-хлор-1,4-нафтохинонов (LXIV) с азидом натрия в диметилформамиде при 90—100°C приводит к образованию диазанафтаценхинонов (LXXIV) [61]. Промежуточный 2-ариламино-3-азидо-1,4-нафтохинон выделить не удается, поскольку одновременно с заменой атома хлора происходит циклизация с выделением азота. В качестве побочного продукта образуется 2-амино-3-ариламино-1,4-нафтохинон (LXXV). Циклизация промежуточного азидо (LXXI) предположительно проходит через нитрен (LXXII). При взаимодействии нитрена с бензольным кольцом получается дигидропроизводное (LXXIII), окисление которого нитреном и приводит к образованию диазанафтаценхинона (LXXIV) и 2-амино-3-ариламино-1,4-нафтохинона (LXXV). Подтверждением рассмотренного механизма является тот факт, что выход LXXIV не превышает 50%:



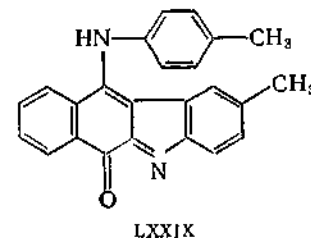
11-Ариламино-6-кетонафто[*b*]индоленины

При нагревании 2-фениламино-3-хлор-1,4-нафтохинона (LXIV) с избытком цинка в запаянной ампуле при 240°C в течение 4 ч образуется в основном 2-фениламинонафтохинон (LXXVI) и красный

продукт, который, как показали ЯМР-, ИК- и масс-спектры, является 11-фениламино-6-кетонафто[*b*]индоленином (LXXVII) [6, 60]. Соединение LXXVII обладает хорошей субстантивностью к терилену и окрашивает его в красно-коричневый цвет. Выкраски на терилене устойчивы к действию кислот, хотя само соединение растворяется в минеральных кислотах, образуя желтый раствор, из которого оно может быть выделено в неизменном виде при подщелачивании. При восстановлении гидросульфитом в щелочной среде краситель LXXVII дает лейкосоединение LXXVIII



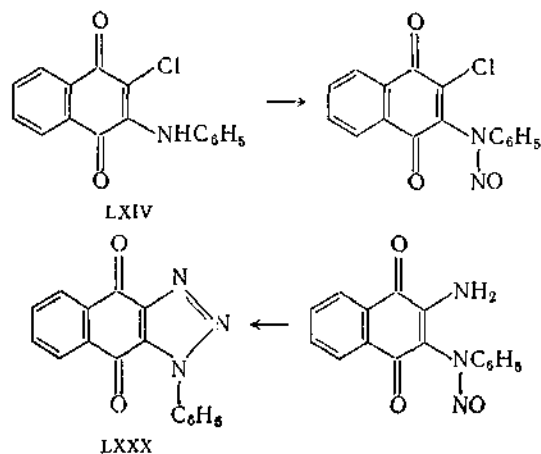
Нагревание 2-хлор-3-*n*-толуидино-1,4-нафтохинона с цинковой пылью приводит к образованию 2-метил-6-кето-11-*n*-толуидинонафто[*b*]индоленина (LXXIX). Однако 2-хлор-3-(*o*-бром- β -нафтиламино)-1,4-нафтохинон и 2-карбазолиламино-3-хлор-1,4-нафтохинон в тех же условиях подвергаются только дегалогенированию [6, 60]



Нафто[2,3-*d*]триазол-4,9-дионы

Нитрозирование 2-фениламино-3-хлор-1,4-нафтохинона (LXIV) с последующим аминированием дает 2-амино-3-*N*-нитрозофениламино-1,4-нафтохинон, который при нагревании в уксусной кислоте

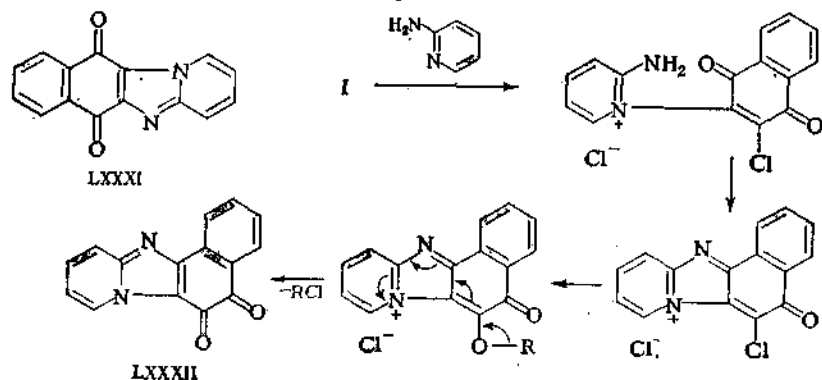
легко циклизуется с образованием нафтотриазолидона (LXXX). Нитро-, amino-, диамино- и бромаминопроизводные 1-метил-, 1-этил- и 1-бутилнафтотриазолидонов описаны в качестве промежуточных продуктов для получения ценных кубовых красителей [62, 63]



Нафто [2', 3', 4,5]имидазо [1,2-а]пиридин-6,11-дион

Описана конденсация 1- и 2-аминопиридина с образованием оранжевого хинона, которому было приписано строение линейного 1,4-нафтохинонового производного (LXXXI) [64]. Однако поскольку полученное соединение образует феназиновое производное при взаимодействии с *o*-фенилендиаминном, Мосби и Бойль [65] предложили для него структуру LXXXII. Соединение LXXXII может быть получено из 2-аминопиридина и 3,4-дихлор-1,2-нафтохинона, а также при действии 2-аминопиридина на 2-ацетиамидо-3-хлор-1,4-нафтохинон в метилцеллозольве [65].

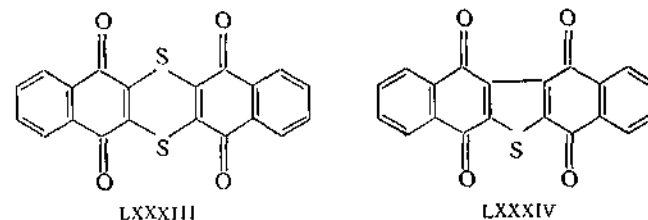
Описано применение 2-этоксиэтанола [66] в качестве растворителя для реакции I с 2-аминопиридином:



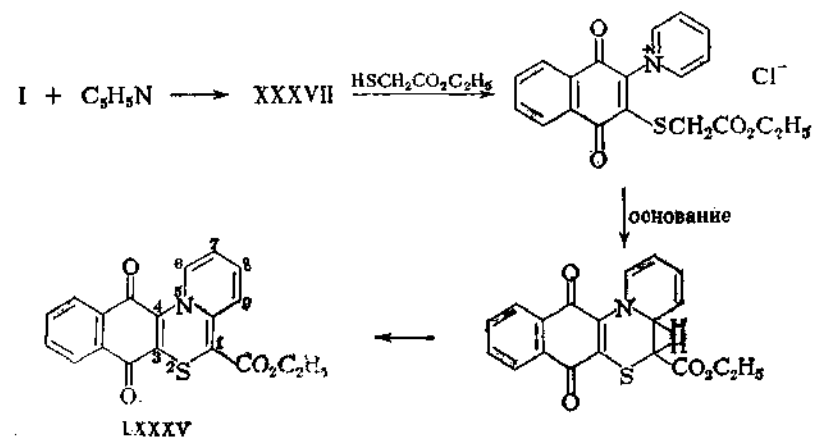
Ценные кубовые красители и пигменты получены при использовании метил-, хлор-, этокси-, 5-нитро- и 3,5-динитро-2-аминопиридинов, а также производных I, содержащих нитро-, галоген- и гидроксильные группы [5].

РЕАКЦИЯ 2,3-ДИХЛОР-1,4-НАФТОХИНОНА С МЕРКАПТАМИ. 3,4-ФТАЛОИЛ-2-ТИАХИНОЛИЗИНЫ

Как известно, 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон (I) реагирует с алкилмеркаптанами, образуя 2-алкилмеркапто-3-хлор-1,4-нафтохиноны, и с тиофенолами, давая 2,3-диарилмеркапто-1,4-нафтохиноны. Продуктом взаимодействия I с сульфидом натрия является 2,3,5,6-дифталоил-1,4-дитиадиен (LXXXIII), который при обессеривании дает LXXXIV

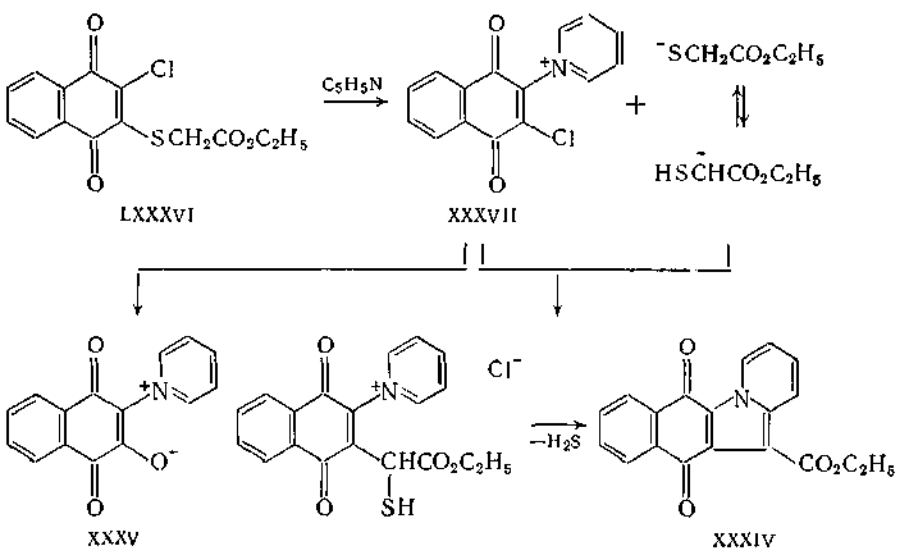


С целью синтеза 1-карбэтокси-3,4-фталоил-2-тиахинолизина (LXXXV) Тилак и Венкатесваран [6, 60] ввели в реакцию с I этиловый эфир тиогликолевой кислоты и пиридин в диметилформамиде. Как и предполагалось, реакция

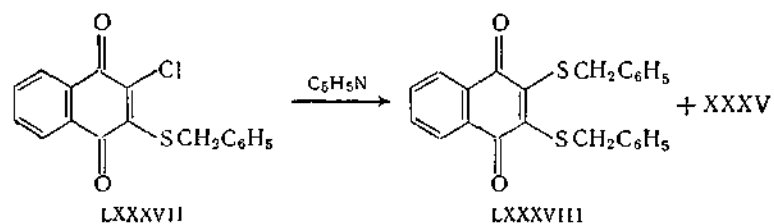


идет подобно синтезу 1-карбэтокси-2,3-фталоилпирроколина (XXXIV), однако кроме LXXXV образуются XXXIV и бетанин

XXXV:

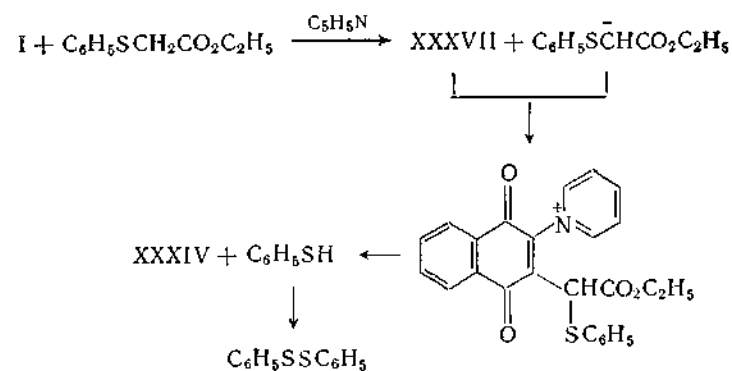


Представленный механизм включает в себя отщепление меркапид-аниона с помощью пиридина. Меркапид-анион превращается в карбанион, который, в свою очередь, принимает участие в реакции, дающей в итоге XXXIV. Отщепление меркапидной боковой цепи подтверждается образованием 2,3-дибензилмеркапто-1,4-нафтохинона (LXXXVIII) и бетаина пиридиния (XXXV) при взаимодействии 2-бензилмеркапто-3-хлор-1,4-нафтохинона (LXXXVII) с пиридином

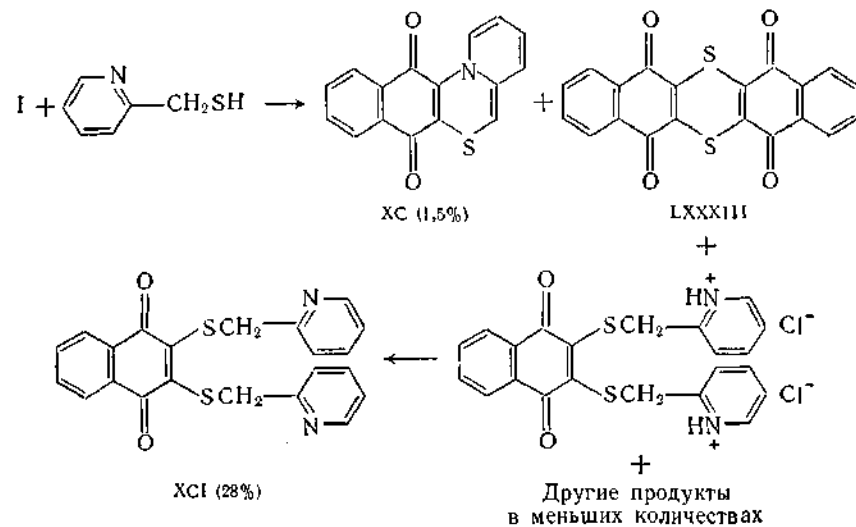


Еще одним подтверждением предложенного механизма может служить образование XXXIV в небольшом количестве при реакции I с этиловым эфиром S-фенилтиогликолевой кислоты в присутствии пиридина. Тиофенол, выделяющийся в ходе реакции, превра-

щается в дисульфид [67]

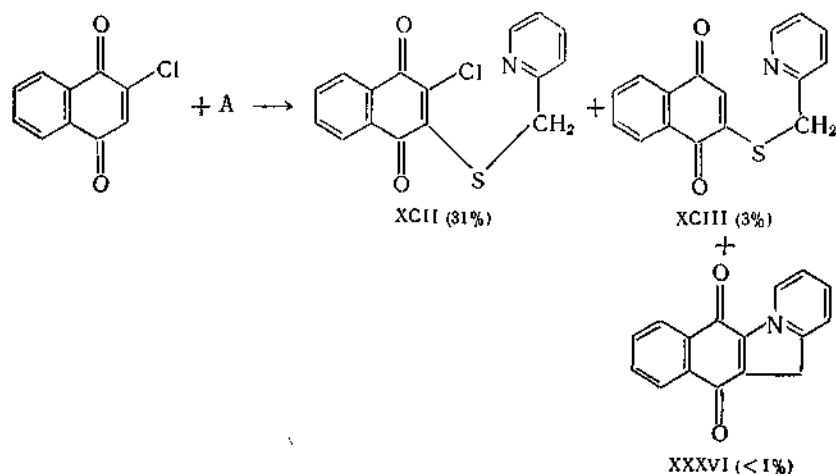


При взаимодействии I с 2-меркаптометилпиридином (А) в диметилформамиде при комнатной температуре получается с низким выходом 3,4-фталоил-2-тиахинолизин (XC) наряду с непрореагировавшим I и другими продуктами [67]

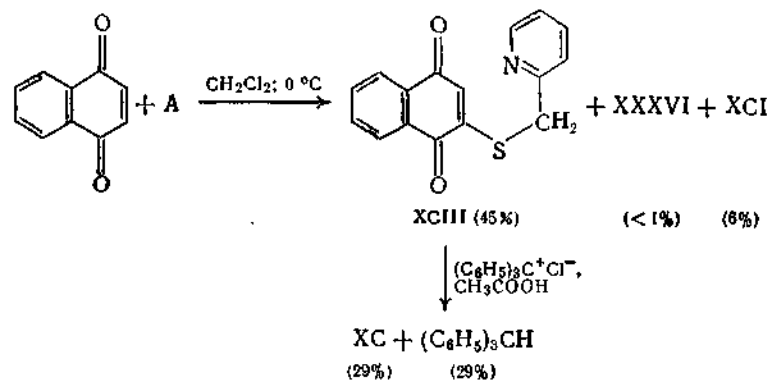


Реакция 2-меркаптометилпиридина (А) с 2-хлор-1,4-нафтохиноном в хлористом метиле дает смесь продуктов XCII, XCIII и XXXVI. Соединение XCII при обработке диметилформамидом образует с 20% выходом 3,4-фталоил-2-тиахинолизин (XC) наряду

с 2,3-фталойлпирроколином (XXXVI):



Ша и Тилаком [67] предложен третий путь синтеза XС:



Соединения XCI, XCII и XCIII при нагревании до температуры плавления или сублимации дают с выходом 10—15% 2,3-фталойлпирроколином (XXXVI), выделяя соответственно 2-меркаптометилпиридин (идентифицирован в виде дисульфида), HCl, серу и сероводород [67].

Обработка XCI диметилформамидом при комнатной температуре или при кипении приводит к образованию 3,4-фталойлтиахинолизина XС (8%) наряду с небольшим количеством XXXVI и другими продуктами.

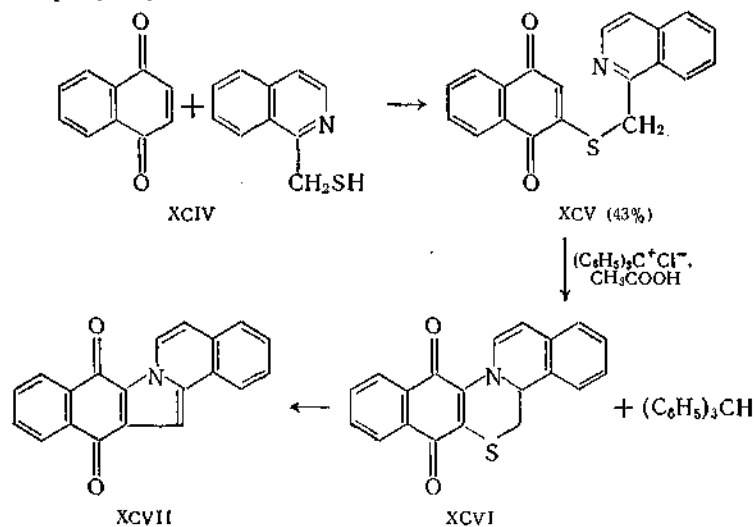
Так как в результате обработки XCI диметилформамидом не образуется 2,3,5,6-дифталойл-1,4-дитадиен (LXXXIII), последнее соединение получают взаимодействием XCI с I в диметилформамиде при комнатной температуре, хотя и с низким выходом. 2,3-Дибен-

зилмеркапто-1,4-нафтохинон (LXXXVIII) также дает LXXXIII при реакции с I в кипящем диметилформамиде [67].

Этими реакциями объясняется происхождение LXXXIII при взаимодействии I с 2-метилмеркаптопиридином (см. стр. 43).

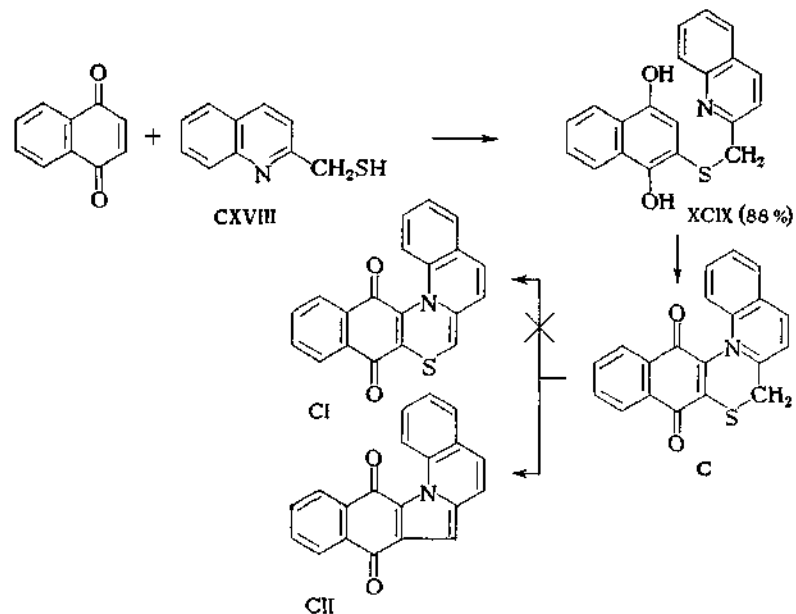
3,4-Фталойл-2-тиахинолизин (XС) представляет собой чрезвычайно интересную новую хромофорную систему, заслуживающую дальнейшего изучения. Красные иглы соединения XС, плавящегося около 400 °С, устойчивы к нагреванию в 10% NaOH, сублимируются без разложения при 400 °С (1 мм рт. ст.). Обработка 3,4-фталойл-2-тиахинолизина (XС) горячим хинолином в присутствии меди, 10% NaOH в диоксане, щелочным раствором дитионита или нагревание его до температуры плавления на воздухе приводит к отщеплению серы с образованием соединения XXXVI [67].

8,9-Бензо-3,4-фталойл-2-тиахинолизин (XCVI) получается из 1,4-нафтохинона и 1-меркаптометилизохинолина (XCIV) через 2-(1'-метилмеркаптоизохинолил)-1,4-нафтохинон (XCV). Синтез включает в себя удаление гидрид-иона с помощью трифенилметилхлорида [67]. Подобно XС, XCVI дает 7,8-бензо-2,3-фталойлпирроколином (XCVII) при нагревании или восстановлении щелочным гидросульфитом



Взаимодействие 2-меркаптометилхинолина (CXVIII) с 1,4-нафтохиноном приводит к образованию диола (XCIX), который при окислении дает 2-(2'-меркаптометилхинолил)-1,4-нафтохинон (С). Последний, однако, не образует 6,7-бензо-3,4-фталойл-2-тиахинолизин (CI) при обработке трифенилметилхлоридом в уксусной кислоте, что, по-видимому, может быть объяснено пространственными затруднениями. При нагревании до температуры плавления С превращается в 5,6-бензо-2,3-фталойлпирроколином (CII) [67].

Соединения этого типа не могут быть получены из I и хинальдина



РАЗНЫЕ КРАСИТЕЛИ

2-Амино-3-хлор-1,4-нафтохинон (СIII), получающийся при реакции I с водным аммиаком в кипящем этаноле, используется для синтезов некоторых кубовых красителей.

1Н-НАФТО[2,3-d]ИМИДАЗОЛ-4,9-ДИОН

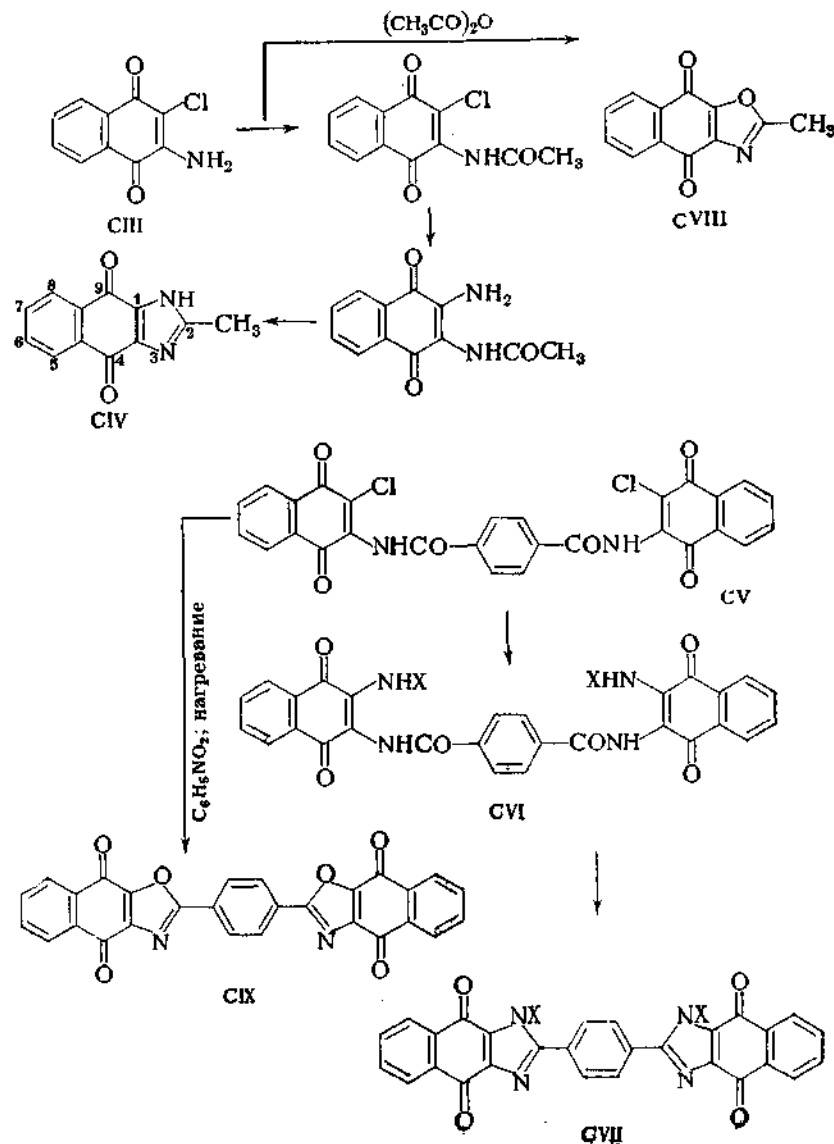
Нагревание 2-ацетиламино-3-амино-1,4-нафтохинона и этилформиата в серной кислоте приводит к циклизации первого с образованием 2-метил-1Н-нафто[2,3-d]имидазол-4,9-диона (СIV) [68].

Ацилирование СIII терефталонилхлоридом дает соединение CV, которое при конденсации с амином образует продукт CVI. Последний циклизуется с образованием биснафтимидазолдионов общей формулы CVII [69]. При использовании в этой реакции хлорангидрида 1,4-нафталиндикарбоновой кислоты вместо терефталонилхлорида может быть получен биснафтоимидазолдион с двумя нафтимидазолдионовыми звеньями, связанными нафталиновым мостиком. Биснафтимидазолдионы применяются в качестве кубовых красителей*.

* Синтез ряда производных 1Н-Нафто[2,3-d]имидазол-4,9-диона и изучение реакционной способности показали большое его сходство с антрахиноном. Красители на основе этого соединения по цвету и колористическим свойствам почти не отличаются от своих антрахиноновых аналогов. — *Прим. ред.*

НАФТОКСАЗОЛДИОНЫ И БИСНАФТОКСАЗОЛДИОНЫ

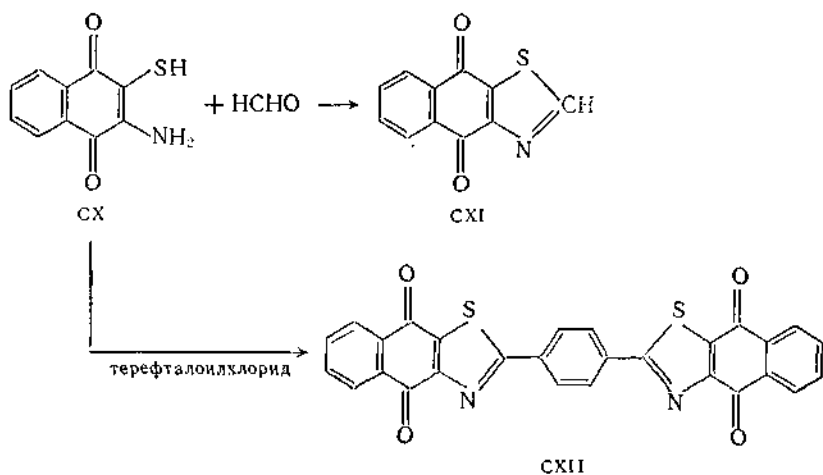
Взаимодействие 2-амино-3-хлор-1,4-нафтохинона (СIII) с уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты приводит к образованию нафтоксазолдиона (СVIII) [70]. При конденсации СIII с терефталонилхлоридом, хлорангидридом 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты или хлорангидридом 1,4-нафталиндикарбоновой кис-



лоты и дальнейшем нагревании промежуточных продуктов типа CV в нитробензоле получают биснафтоксазолдионы (например, СХ), являющиеся ценными кубовыми красителями [69].

НАФТОТИАЗОЛДИОНЫ

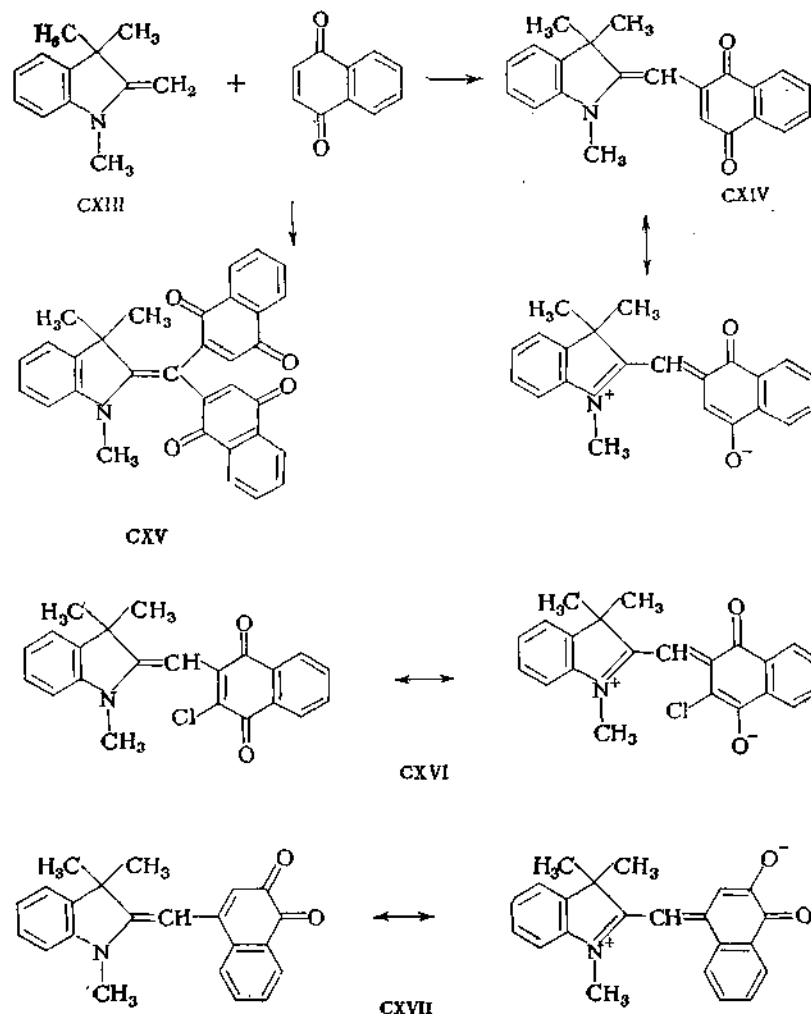
Конденсация 2-амино-3-меркапто-1,4-нафтохинона (СХ) с формальдегидом дает нафтотиазолдион (СХI) [71, 72]. При конденсации СХ с глиоксалем, ацетальдегидом, бензальдегидом и диметиламинобензальдегидом получают замещенные нафтотиазолдионы. Использование диальдегидов, например терефталового альдегида, позволяет получить бис-нафтотиазолдионы (СХII), окрашивающие хлопок из щелочно-гидросульфитной ванны в желтый цвет



МЕРОЦИАНИНЫ ИЗ 1,4-НАФТОХИНОНА И 2,3-ДИХЛОР-1,4-НАФТОХИНОНА

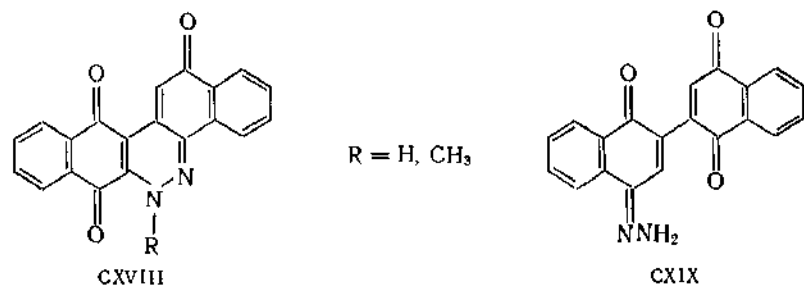
Производные нафтохинона вступают в реакцию с гетероциклическими метиленовыми основаниями, образуя мероцианины [73]. Например, конденсация СХIII (основание Фишера) с 1,4-нафтохиноном при 40—50 °С в этаноле приводит к получению темноокрашенного мероцианина СХIV и желтого продукта СХV. Замещенные основания Фишера (5- или 7-CH₃, —CH₂CH₃, —OCH₃, —CO₂CH₃ или —Cl) также реагируют с 1,4-нафтохиноном, давая мероцианины. В то время как 5-аминопроизводное основание Фишера дает мероцианин, 5-нитропроизводное не реагирует с 1,4-нафтохиноном. 2,3-Дихлор-1,4-нафтохинон образует с основанием Фишера мероцианин СХVI. 1,2-Нафтохинон-4-сульфо кислота легко

теряет сульфогруппу при реакции с основанием Фишера, образуя фиолетово-черный мероцианин (СХVII)

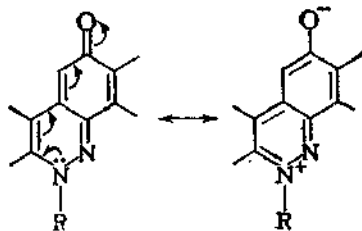


При обработке 1,4-нафтохинона гидразином получается чрезвычайно труднорастворимый черный пентациклический циннолин (СХVIII). Структура СХIX, предсказанная Пуммерером с сотрудниками [74], была опровергнута на основании элементного и спектрального анализов, химических реакций и поведения

соединения при окислительной и восстановительной деструкции



Соединение CXVIII имеет интенсивные полосы поглощения в видимой и ультрафиолетовой частях спектра, что является следствием представленного ниже резонанса. Соединение также обладает сольватохромией [75]

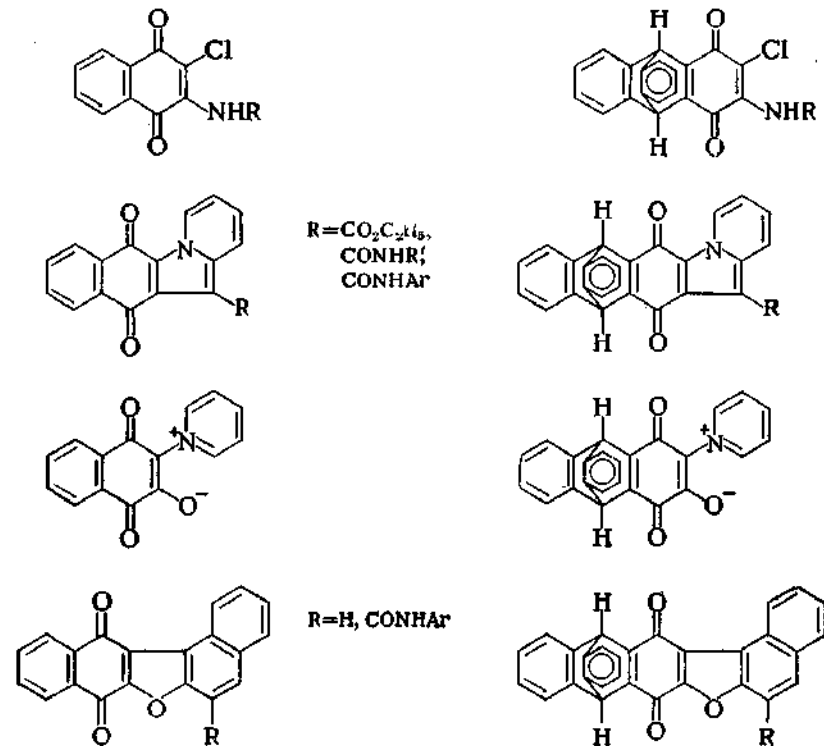


СВЯЗЬ МЕЖДУ КОПЛАНАРНОСТЬЮ И СУБСТАНТИВНОСТЬЮ НАФТОХИНОНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ К ЦЕЛЛЮЗНЫМ И ГИДРОФОБНЫМ ВОЛОКНАМ

Хотя необходимость копланарной конфигурации хиноидных кубовых красителей не требует доказательств, лишь небольшое число работ посвящено экспериментальному исследованию влияния копланарности на субстантивность красителей к целлюлозным и синтетическим волокнам [76].

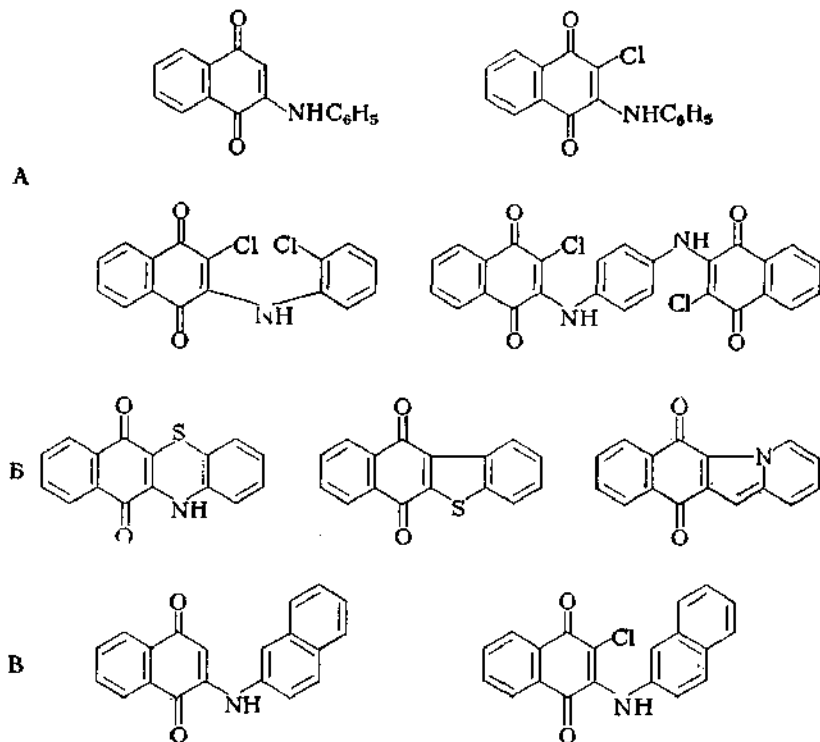
Тилаком с соавторами [77, 78] были проведены количественные определения субстантивности кубовых и дисперсных красителей двух серий. Первая серия красителей включала в себя ряд копланарных красителей производных I и соответствующих некопланарных аналогов, полученных из *эндо*-9,10-*о*-фенилен-2,3-дихлор-9,10-дигидро-1,4-антрахинона. Некопланарные красители были идентичны копланарным по числу и расположению групп, участвующих в водородных связях, и обладали почти одинаковыми значениями Ван-дер-Ваальсовых сил. В то время как копланарные красители имели высокую степень субстантивности к целлюлозе [77], ацетату целлюлозы [77], найлону, терилону и орлону [79], некопланарные аналоги показали очень слабое сродство к этим волокнам. Низкую субстантивность некопланарных красителей нельзя объяснить влиянием растворимости, поскольку они имели ту же, а в некоторых случаях и большую растворимость в амилацетате

парные красители имели высокую степень субстантивности к целлюлозе [77], ацетату целлюлозы [77], найлону, терилону и орлону [79], некопланарные аналоги показали очень слабое сродство к этим волокнам. Низкую субстантивность некопланарных красителей нельзя объяснить влиянием растворимости, поскольку они имели ту же, а в некоторых случаях и большую растворимость в амилацетате



Во вторую серию входили красители возрастающей некопланарности за счет различного расположения заместителей (группа А). Некопланарность также достигалась за счет присутствия в молекуле двух гетероатомов, как в случае линейного нафтотазанинона (группа Б). Удаление одного из гетероатомов приводит к образованию планарных производных, например 2,3-бензо-9-триафлуорен-1,4-диона или 2,3-фталийлидола. Последний хорошо известен в качестве кубового красителя Гелиндонового желтого R.

В красителях группы В дополнительное бензольное кольцо за счет эффекта сил Ван-дер-Ваальса уменьшало влияние некопланарности



Как и следовало ожидать, субстантивность перечисленных красителей к ацетату целлюлозы, нейлону и терилону уменьшается при увеличении некопланарности молекул.

* * *

Работа, начатая по инициативе автора этой главы, по изучению возможности применения 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона (I) для синтезов гетероциклических хиноидных хромофорных систем привела к открытию фталоилпирроколинов и фталоилтиахинолизинов, заслуженно включенных в число выпускаемых промышленностью пигментов и красителей. Возможности развития нафтохиноновых красителей и пигментов далеко не исчерпаны. Во всяком случае, они представляют чрезвычайно интересную область исследования в органической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Венкатараман. Химия синтетических красителей. Т. II. Л., Госхимиздат, 1957. 872 с.
2. К. Н. Шах, С. Н. Гол, Indian J. Chem., 6, 173 (1968).

3. Л. Х. Виноград, С. М. Шейн, А. П. Черепицкая, Г. В. Шалимова, Ж. прикл. хим., 38, 208 (1965); ср. J. Soc. Dyers Colourists, 81, 226 (1965).
4. B. D. Tilak, In «Recent Progress in the Chemistry of Synthetic Colouring Matters» (Т. S. Gore, B. S. Joshi, S. V. Sunthankar, B. D. Tilak, eds.), p. 537. Academic Press, New York, 1962.
5. M. F. Sartori, Chem. Rev., 63, 279 (1963).
6. P. R. Venkateswaran, Ph. D. (Tech.) Thesis, University of Bombay (1967).
7. F. Ullmann, M. Ettisch, Ber. Deut. Chem. Ges., 54, 259 (1921).
8. C. Liebermann, Ber. Deut. Chem. Ges., 32, 923 (1899).
9. J. N. Chatterjea, J. Indian Chem. Soc., 31, 101 (1954).
10. B. Eistert, Chem. Ber., 80, 47 (1947).
11. M. F. Sartori, J. Org. Chem., 26, 3152 (1961).
12. N. P. Buu Hoi, J. Chem. Soc., p. 489 (1952).
13. L. F. Fieser, R. H. Brown, J. Am. Chem. Soc., 71, 3609 (1949).
14. B. D. Tilak, B. Suryanarayana, Proc. Indian Acad. Sci., 37A, 81 (1953).
- 15a. B. D. Tilak, R. V. Acharya, M. R. Venkateswaran, J. Sci. Ind. Res. (India), 14B, 250 (1955).
- 15b. Ibid., 16B, 400 (1957).
16. К. Венкатараман. Химия синтетических красителей. Т. I. Л., Госхимиздат, 1956. 804 с.
17. B. D. Tilak, V. K. Dikshit, B. Suryanarayana, Proc. Indian Acad. Sci., 37A, 92 (1953).
18. B. D. Tilak, B. Suryanarayana, Proc. Indian Acad. Sci., 37A, 99 (1953).
19. B. D. Tilak, S. S. Rao, неопубликованная работа.
20. Rank Xerox Ltd., франц. пат. 1467288.
21. B. D. Tilak, R. V. Acharya, M. R. Venkateswaran, J. Sci. Ind. Res. (India), 16B, 554 (1957).
22. IG, англ. пат. 300407.
23. N. P. Buu Hoi, D. Lavit, J. Chem. Soc., p. 1743 (1956).
24. G, пат. США 2768172.
25. DuP, пат. США 3121086.
26. DuP, пат. США 2995578.
27. G, пат. США 2862931.
28. DuP, пат. США 2893998.
29. G, пат. США 2870168.
30. F. Michel, Ber. Deut. Chem. Ges., 33, 2404 (1900).
31. B. D. Tilak, B. Suryanarayana, Proc. Indian Acad. Sci., 38A, 534 (1953).
32. J. A. Van Aitan, G. A. Reynolds, R. E. Adel, J. Org. Chem., 30, 3819 (1965).
33. E. F. Pratt, R. G. Rice, J. Am. Chem. Soc., 79, 5489 (1957).
34. B. D. Tilak, B. Suryanarayana, Current Sci. (India), 22, 171 (1953).
35. E. F. Pratt, R. W. Luckenbaugh, R. L. Erickson, J. Org. Chem., 19, 176 (1954).
36. B. D. Tilak, R. V. Acharya, B. Suryanarayana, J. Sci. Ind. Res. (India), 14B, 394 (1955).
37. CIBA, англ. пат. 1046643.
38. E. F. Pratt, R. G. Rice, R. W. Luckenbaugh, J. Am. Chem. Soc., 79, 1212 (1957).
39. B. D. Tilak, M. S. Mathur, J. Sci. Ind. Res. (India), 17B, 33 (1958).
40. J. A. Van Aitan, G. A. Reynolds, R. E. Adel, J. Org. Chem., 28, 3502 (1963).
41. B. Suryanarayana, Ph. D. (Tech.) Thesis, University of Bombay (1954).
42. B. D. Tilak, R. V. Acharya, M. S. Mathur, B. Suryanarayana, M. R. Venkateswaran, J. Sci. Ind. Res. (India), 17B, 483 (1958).
43. G, пат. США 2772275.
44. Gy, англ. пат. 1042636.
45. Gy, нидерл. пат. 6410993.
46. CIBA, англ. пат. 969309.
47. Gy, нидерл. пат. 6504888.
48. Gy, нидерл. пат. 6514409.
49. Gy, нидерл. пат. 6505682.
50. E. C. Inman, I. A. Macpherson, англ. пат. 1076482.

51. J. A. Van Allan, G. A. Reynolds, R. E. Adel, J. Org. Chem., 28, 2683 (1963).
52. N. P. Bui Hoi, Bull. Soc. Chim. France, 11, 578 (1944).
53. B. D. Tilak, R. V. Acharya, J. Sci. Ind. Res. (India), 14B, 219 (1954).
54. B. D. Tilak, R. V. Acharya, J. Sci. Ind. Res. (India), 14B, 390 (1955).
55. IG, герм. пат. 646994.
56. IG, англ. пат. 317928; G, пат. США 1763216; IG, герм. пат. 530745.
57. Von C. Graebe, W. Knecht, Ann., 202, 13 (1880).
58. G, пат. США 1772317.
59. K. Fries, F. Kerkow, Ann., 427, 288 (1922).
60. B. D. Tilak, P. R. Venkateswaran, Chimia, 22 (Suppl.), 95 (1968).
61. J. A. Van Allan, G. A. Reynolds, R. E. Adel, J. Org. Chem., 28, 524 (1963).
62. CCC, пат. США 2879274.
63. CCC, пат. США 2967863.
64. P. Truitt, H. E. Cooper, F. M. Wood, J. Am. Chem. Soc., 79, 5708 (1957).
65. W. L. Mosby, R. J. Boyle, J. Org. Chem., 24, 374 (1959).
66. J. A. Van Allan, G. A. Reynolds, J. Org. Chem., 28, 1019 (1963).
67. J. N. Shah, Ph. D. (Tech.) Thesis. University of Bombay (1969).
68. J. R. E. Hoover, A. R. Day, J. Am. Chem. Soc., 76, 4148 (1954).
69. IG, герм. пат. 651432.
70. K. Fries, P. Ochwat, Ber. Deut. Chem. Ges., 56, 1291 (1923).
71. W. A. Boggust, W. Cocker, J. P. Schwarz, E. R. Stuart, J. Chem. Soc., p. 680 (1950).
72. G, пат. США 1726265.
73. S. Petersen, Ann., 675, 101 (1964).
74. R. Pummerer, A. Pfaff, G. Riegelbauer, E. Rosenhauer, Ber. Deut. Chem. Ges., 72, 1623 (1939).
75. E. S. Hund, T. Cohen, Tetrahedron, 23, 2911 (1967).
76. Т. Вуккерстафф. Физическая химия крашения. М., Гизлегпром, 1956, с. 347—349.
77. B. D. Tilak, E. H. Daruwalla, S. S. Rao, J. Soc. Dyers Colourists, 76, 418 (1960).
78. B. D. Tilak, S. S. Rao, Chem. Ind. (London), 1320 (1957).
79. E. H. Daruwalla, S. S. Rao, N. J. Bhatt, Textil-Rundschau, 20, 133 (1965).

КИСЛОТНЫЕ АНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

В. Шюенауер, Ф. Бенгуерел и Дж. Бенц

Sandoz, Швейцария

Кислотные красители нашли широкое применение для крашения шерсти, синтетических полиамидных волокон и шелка. Этот технический класс красителей главным образом состоит из представителей азокрасителей и производных антрахинона; из производных нитродифениламина, диазина, трифенилметана и других хромофорных систем в него входят лишь отдельные соединения.

Среди кислотных антрахиноновых красителей преобладают синие с диапазоном оттенков от красновато-синего до сине-зеленого. Они значительно превосходят синие азокрасители по яркости, а в отдельных случаях и по светопрочности. Металлические комплексы (2:1) синих азокрасителей дают на шерсти, полиамидных волокнах и шелке сравнительно тусклые оттенки. Зеленые кислотные антрахиноновые красители также приобрели большое значение вследствие их исключительной светопрочности и, как правило, яркости, однако им приходится конкурировать со смесями синих и желтых красителей. Объем производства очень ярких фиолетовых кислотных антрахиноновых красителей в большой степени определяется спросом. Значение красных красителей, производных антрахинона, постепенно увеличивается, хотя по сравнению с красными кислотными азокрасителями они играют весьма скромную роль. Попытки создания кислотных антрахиноновых красителей других цветов не получили развития главным образом вследствие высокой стоимости полученных соединений.

В прошлом крашение шерсти было единственной сферой применения кислотных красителей. Шелк, мировое производство которого колебалось от 59 до 34 тыс. т за период с 1938 по 1968 г., всегда имел второстепенное значение. В настоящее время ситуация изменилась ввиду резкого увеличения производства синтетических полиамидных волокон. На рис. 1 показаны относительные уровни мирового потребления шерсти и полиамидных волокон [1].

Объем мирового производства шерсти за последние годы увеличивался незначительно. Хотя шерсть относительно дорога, она обладает превосходными теплоизолирующими свойствами,

мягкостью, отличной гигроскопичностью, практически не накапливает статического электричества, гигиенична. В последние годы в промышленности наблюдается тенденция к выпуску основной части шерсти высшим сортом. Это влечет за собой повышение требований к прочностным свойствам красителей для шерсти и часто к их яркости.

Последние исследования в области химии антрахиноновых красителей были направлены на удовлетворение этих требований. В результате появились новые высококачественные, в том числе активные красители для шерсти, обладающие превосходной прочностью к мокрым обработкам

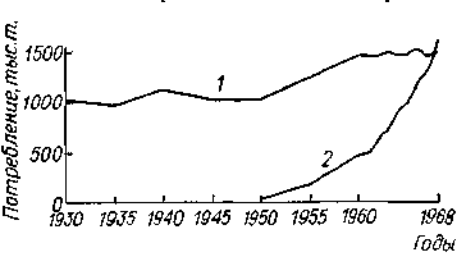


Рис. 1. Мировое потребление шерсти (1) и полиамидных волокон (2).

и к валке. Многие старые кислотные красители для шерсти с умеренной прочностью потеряли свое значение. Поскольку шерсть и синтетические полиамидные волокна структурно родственны, для них пригодны практически все кислотные красители. Различия между синтетическими и природными полиамидными волокнами сказываются лишь на режимах их крашения. Кроме того, выкраски на синтетических полиамидных волокнах обладают, как правило, более высокими прочностными свойствами. В отличие от шерсти синтетические полиамидные волокна могут быть окрашены простыми выравнивающими красителями, содержащими только одну сульфогруппу. Прочность таких выкрасок к мокрым обработкам вполне удовлетворительна, более того, она может быть значительно улучшена последующей обработкой, что невозможно для шерсти. Устойчивость кислотных красителей к свету на полиамидных волокнах, как правило, выше, чем на шерсти. В связи с этим большое число простых выравнивающих красителей, потерявших значение для крашения шерсти, ныне вновь получили широкое распространение в качестве красителей для синтетических полиамидных волокон.

После появления на мировом рынке первых синтетических полиамидных волокон были проведены широкие исследования, направленные на создание специальных красителей для этих волокон. Красители для синтетики должны обладать повышенной яркостью, хорошо сочетаться с обычными красителями при крашении смешанных волокон и, разумеется, удовлетворять общим требованиям, предъявляемым ко всем красителям. В связи с поисками новых красителей в химии антрахиноновых промежуточных продуктов также были проведены крупные исследования, направленные на усовершенствование существующих технологических процессов.

к мокрым обработкам и к валке. Многие старые кислотные красители для шерсти с умеренной прочностью потеряли свое значение.

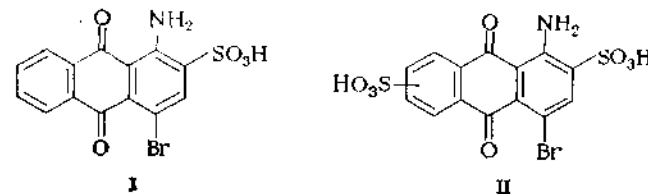
Поскольку шерсть и синтетические полиамидные волокна структурно родственны, для них пригодны практически все кислотные красители. Различия между синтетическими и природными полиамидными

волокнами сказываются лишь на режимах их крашения. Кроме того, выкраски на синтетических полиамидных волокнах обладают, как правило, более высокими прочностными свойствами. В отличие от шерсти синтетические полиамидные волокна могут быть окрашены простыми выравнивающими красителями, содержащими только одну сульфогруппу. Прочность таких выкрасок к мокрым обработкам вполне удовлетворительна, более того, она может быть значительно улучшена последующей обработкой, что невозможно для шерсти. Устойчивость кислотных красителей к свету на полиамидных волокнах, как правило, выше, чем на шерсти. В связи с этим большое число простых выравнивающих красителей, потерявших значение для крашения шерсти, ныне вновь получили широкое распространение в качестве красителей для синтетических полиамидных волокон.

После появления на мировом рынке первых синтетических полиамидных волокон были проведены широкие исследования, направленные на создание специальных красителей для этих волокон. Красители для синтетики должны обладать повышенной яркостью, хорошо сочетаться с обычными красителями при крашении смешанных волокон и, разумеется, удовлетворять общим требованиям, предъявляемым ко всем красителям. В связи с поисками новых красителей в химии антрахиноновых промежуточных продуктов также были проведены крупные исследования, направленные на усовершенствование существующих технологических процессов.

КРАСИТЕЛИ — ПРОИЗВОДНЫЕ 1-АМИНО-2-АНТРАХИНОНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

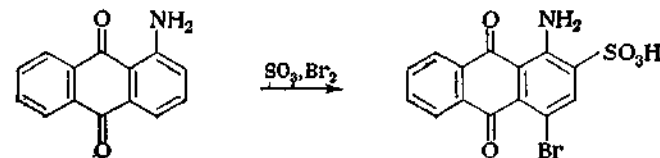
Красители этой группы получают при конденсации 1-амино-4-бром-2-антрахинонсульфокислоты (броламиновой кислоты) (I) или дисульфокислот с общей формулой II и аминами, в основном ароматического ряда. Особого внимания заслуживают *о,о'*-дизамещенные производные анилина. Они образуют продукты конденсации с броламиновой кислотой, в которых нарушена копланарность антрахиноновой структуры



с бензольным ядром заместителя. Представляют интерес также циклогексиламин и его производные. В зависимости от структуры амина окраски этих красителей меняются от красновато-синего до сине-зеленого.

Зрительное восприятие цвета красителя обусловлено формой кривой его спектра поглощения в видимой области. Практически определяющим фактором является положение максимума поглощения. Спектральные свойства производных антрахинона будут рассмотрены ниже с использованием метода Мортонна [2] и Скотта [3] для хиноидных систем.

Броламиновая кислота получается с высоким выходом при действии олеума и брома на 1-аминоантрахинон [4]:



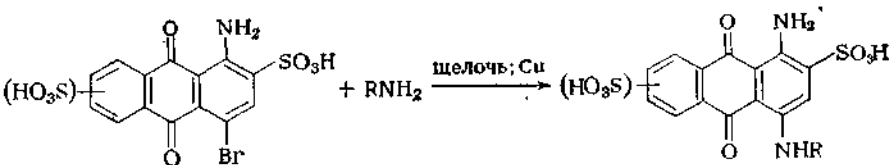
Из 2-сульфокислоты антрахинона последовательным нитрованием, восстановлением и затем сульфированием и бромированием можно получить 1-амино-4-бромантрахинон-2,6-дисульфокислоту и 1-амино-4-бромантрахинон-2,7-дисульфокислоту (II). Образующаяся при нитровании смесь 1-нитроантрахинон-6-сульфокислоты

и 1-нитроантрахинон-7-сульфонокислоты легко разделяется благодаря различной растворимости их калиевых солей. Нитросульфокислоты восстанавливают сульфидом натрия в водном растворе. Сульфирование и бромирование изомерных 1-аминоантрахинон-6-(и 7-)сульфонокислот проводится в одну стадию.

1-Аминоантрахинон-2,6-(и 2,7-)дисульфокислоты, образующиеся в качестве промежуточных продуктов, могут быть также получены через 1-амино-2-меркаптоантрахинон-6-(и 7-)сульфонокислоты, которые, в свою очередь, получают действием водного сульфида натрия на 1-нитроантрахинон-6-(и 7-)сульфонокислоты. Меркаптогруппа превращается в сульфогруппу под действием окислителей, например гипохлорита натрия [5]. Этот путь основан на старом методе получения 1-аминоантрахинон-2-сульфонокислоты из 1-аминоантрахинона через 1-амино-2-меркаптоантрахинон [6].

Аналогично из 1-сульфонокислоты антрахинона синтезируют 1-амино-4-бромантрахинон-2,5-дисульфокислоту и 1-амино-4-бромантрахинон-2,8-дисульфокислоту (II). Часто изомеры, получающиеся при нитровании 1-антрахинонсульфонокислоты, не подвергают разделению, а обрабатывают далее в виде смеси до получения конечных красителей.

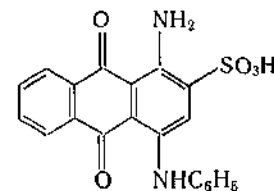
Конденсация бромаминовой кислоты или соответствующих дисульфокислот с аминами проводится, как правило, в водных растворах [7]



Для слаборастворимых в воде аминов в качестве растворителя часто используется смесь спирта с водой. Выделяющийся в ходе реакции бромистый водород должен быть нейтрализован щелочью, причем разница между значениями pH реакционной смеси и водного раствора амина должна составлять 0,5—1. При использовании ароматических аминов достаточно прибавить в реакционную смесь бикарбонат или карбонат натрия. Алифатические амины требуют более сильных щелочей, например гидроксиды натрия. В качестве катализаторов применяются медный порошок, сульфат меди, оксиды меди (I и II), ацетат и хлорид меди (I). Реакцию ведут при 40—100 °С. Побочными продуктами реакции являются фиолетовая 1-амино-4-гидроксиантрахинон-2-сульфонокислота, образующаяся в результате гидролиза, и оранжевая 1-аминоантрахинон-2-сульфонокислота, получающаяся при отщеплении брома. Количество побочных продуктов уменьшаются при проведении синтеза в более мягких условиях.

КОПЛАНАРНЫЕ ПРОДУКТЫ КОНДЕНСАЦИИ БРОМАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

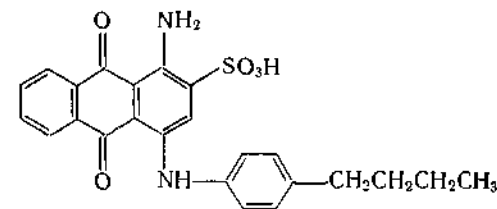
Старейший краситель этой серии — Ацилановый прямой синий А (CI Кислотный синий 25) [8]:



Этот дешевый краситель дает на шерсти и нейлоне выкраски, обладающие умеренной прочностью к мокрым обработкам. Повышение прочности выкрасок на нейлоне достигается последующей обработкой танином и рвотным камнем или закрепителями, например найлофиксаном Р [9].

Синтетические закрепители типа найлофиксана Р представляют собой высокомолекулярные продукты конденсации формальдегида, ароматических сульфокислот и дигидроксидифенилсульфонов. Механизм их взаимодействия с волокном окончательно не выяснен. Обычно считают, что высокое содержание гидроксильных групп позволяет им образовывать водородные связи с молекулами волокна. Очевидно, фиксация происходит также за счет сил Ван-дер-Ваальса. Вследствие этого диффузия красителя, связанного с волокном ионной связью, сильно затруднена. При обработке танином закрепление происходит благодаря образованию нерастворимого танната с рвотным камнем. Неудобство последнего метода по сравнению с применением синтетических закрепителей заключается в его двухстадийности.

Найлосановый синий N-GL (CI Кислотный синий 251) обладает более зеленым оттенком по сравнению с Ацилановым прямым синим А [10]



n-Бутиланилин, использующийся при его синтезе, получается из анилина в две стадии [11]. На первой стадии получают *N*-бутиланилин при действии на анилин бутилхлорида при высокой температуре или бутилового спирта в присутствии кислот или алкоглятов. Второй стадией является перегруппировка Гофмана —

Марциуса, проводимая при нагревании гидрохлорида *N*-бутиланилина до 250—300 °С под давлением, или до 200—250 °С в присутствии хлоридов кобальта, кадмия или цинка. Алкильная группа мигрирует преимущественно в *para*-положение.

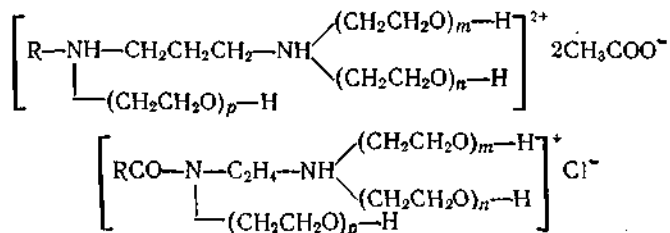
Благодаря наличию гидрофобной алкильной цепи в молекуле красителя Найлосановый синий N-GL отличается повышенной стойкостью к мокрым обработкам. Для получения ровных выкрасок по найлону в красильную ванну необходимо добавлять выравниватель.

Многие кислотные красители обладают свойством выявлять химические и физические неоднородности волокна, возникшие в процессе его производства, например различие в содержании аминогрупп. Синтетические полиамиды в отличие от шерсти содержат свободные аминогруппы, участвующие в солеобразовании с сульфогруппами красителя, только на концах полиамидных цепей. Поэтому неравномерность распределения этих конечных аминогрупп по длине волокна, вследствие, например, различий в длине цепей, приводит к неровному окрашиванию.

На ровноту выкрасок в некоторой степени влияет выбор условий крашения — pH раствора, концентрации минеральных солей, температуры и времени крашения. Существенное влияние оказывает добавление выравнивателей. По химической природе выравниватели могут быть подразделены на три группы: 1) анионоактивные (обладают сродством к волокну); 2) катионоактивные (обладают сродством к красителю); 3) неионные (обладают низким сродством как к волокну, так и к красителю).

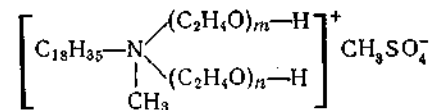
В группу анионоактивных выравнивателей входят сульфонаты рицинолевой кислоты, аралкилсульфонаты и продукты конденсации высших жирных кислот с аминоалкилсульфокислотами, например $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$. Эти бесцветные соединения адсорбируются волокном быстрее, чем менее подвижные анионы красителя, и часть аминогрупп оказывается занятой. Однако анионы красителя постепенно вытесняют выравниватель с волокна. Таким образом, скорость крашения уменьшается, что приводит к получению более ровных выкрасок.

Катионоактивные выравниватели получают при конденсации высших алкиламинов или амидов жирных кислот с окисью этилена, например:



Благодаря их катионной природе и способности полигликолевых цепей к образованию водородных связей, они образуют комплексы с молекулами красителя, замедляя, таким образом, адсорбцию. При повышении температуры красильной ванны эти комплексы распадаются, постепенно освобождая краситель. Однако выбор катионоактивных выравнивателей ограничен вследствие их ярко выраженной тенденции осаждать краситель.

Перегал ОК является примером выравнивателя, обладающего как катионной, так и слабой анионной активностью. Он представляет собой смесь четвертичной аммониевой соли следующего



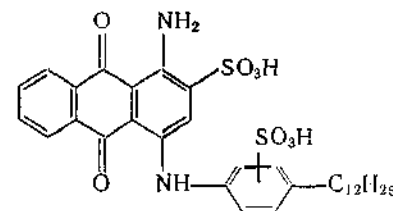
строения и олеата саркозина $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2COONa$.

Четвертичная аммониевая соль образует комплекс с красителем, в то время как анионный компонент препятствует выпадению этого комплекса в осадок.

Неионные выравниватели в основном представляют собой высшие жирные спирты или продукты их конденсации с окисью этилена, например: $C_{18}H_{35}(OCH_2CH_2)_nOH$.

Вследствие дипольности они обладают способностью связывать молекулы воды, что сообщает им небольшое сродство к красителям. В то же время они способствуют лучшему смачиванию волокна.

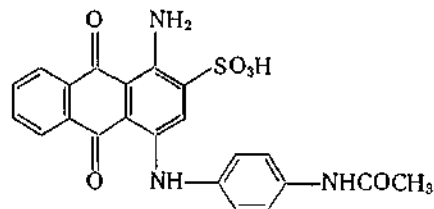
Карболоновый синий В (CI Кислотный синий 138) [13] обладает оттенком, подобным Найлосановому синему N-GL. Применяемый при его синтезе *n*-додециланилин получают подобно *n*-бутиланилину [11]



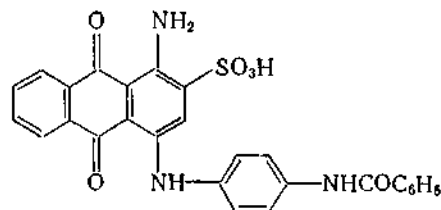
Вторую сульфогруппу вводят в молекулу красителя для повышения его растворимости в воде. Благодаря сравнительно высокой молекулярной массе и повышенной гидрофобности краситель проявляет высокую субстантивность к волокну, поэтому выкраски весьма стойки к мокрым обработкам. Однако даже в присутствии выравнивателей Карболоновым синим В не удается получить достаточно ровных выкрасок по найлону.

Антралановый синий G (CI Кислотный синий 40) [14] обладает наиболее зеленым оттенком по сравнению со всеми

перечисленными красителями. Он образуется при конденсации бромаминовой кислоты с *n*-аминоацетианидом. Гидрофильная CH_3CONH -группа сообщает красителю хорошие ровнокроющие свойства и, к сожалению, умеренную прочность к мокрым обработкам



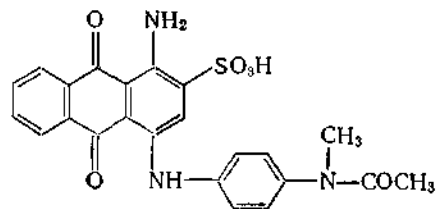
Краситель, получающийся при конденсации бромаминовой кислоты с *n*-аминобензанидом, также обладает зеленовато-синим оттенком [15]:



Из нейтральной ванны он окрашивает ровнее, чем Антралановый синий G, и имеет более высокую прочность к мокрым обработкам. Как и Ацилановый прямой синий A и Найлосановый синий N-GL, он применим для «найлозол» — процесса крашения.

В этом процессе проводится исчерпывающее окрашивание нейлоновых стружек из концентрированного водного раствора. После сушки стружки плавят и формуют при 275—290 °С. Однако многие кислотные красители и особенно неметаллизированные азокрасители претерпевают частичную восстановительную деструкцию в нейлоновом плаве. Лишь некоторые из металлических комплексов (2:1) и кислотных антрахиноновых красителей пригодны для этого процесса.

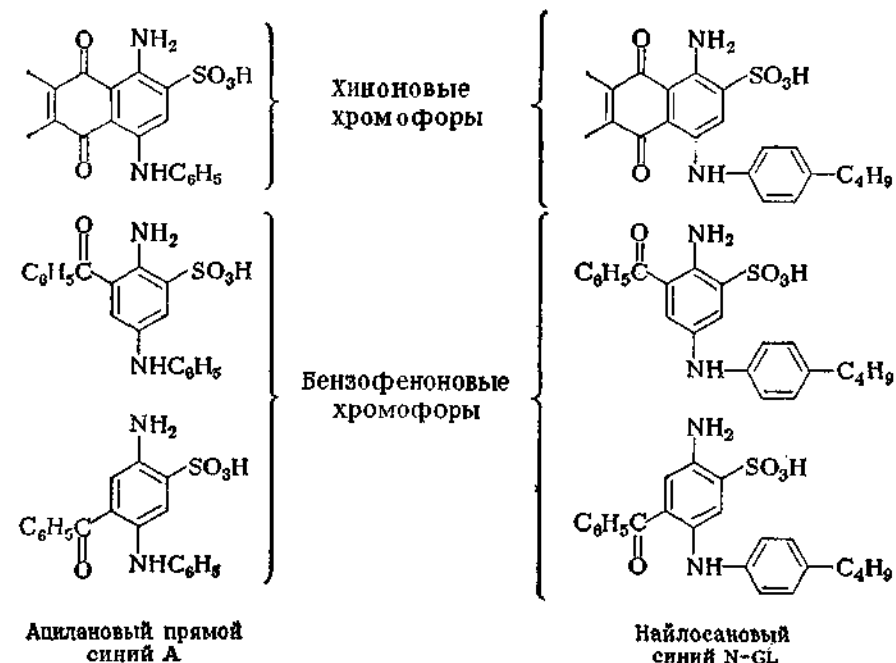
При замене ацетиламиногруппы в Антралановом синем G на ацетил-*N*-метиламиногруппу, как в Антралановом синем B (Кислотный синий 41) [16], наблюдается гипсохромный сдвиг максимума поглощения



Видимый спектр любого производного антрахинона, по Мортону и Скотту [1—3], может быть интерпретирован в первом приближении как спектр перекрестно-сопряженной бензофенонохиноновой системы. Полосы поглощения, определяющие цвет красителей — производных бромаминовой кислоты, расположены между 400 и 600 нм. Обычно плохо разрешенные полосы в длинноволновой части спектра имеют хиноидное происхождение. Более слабые полосы при 400 нм приписываются бензофеноновой системе, часто они представляют собой результат наложения полос *n-p** карбонила и бензоидных полос других заместителей.

На рис. 2 представлены спектры поглощения в видимой области двух красителей — производных бромаминовой кислоты (1 и 2) и представителей классов красителей, которые будут рассмотрены ниже.

При качественной интерпретации спектров составляющие хромофоры имеют следующее строение:



По-видимому, для большинства молекул распределение электронов в возбужденном состоянии не может быть описано подобным образом. Однако возбужденное состояние кетонов, хинонов, азо- и нитросоединений может быть представлено в виде простых резонансных структур [17]. Каждая из представленных валентных структур соответствует одному из возможных

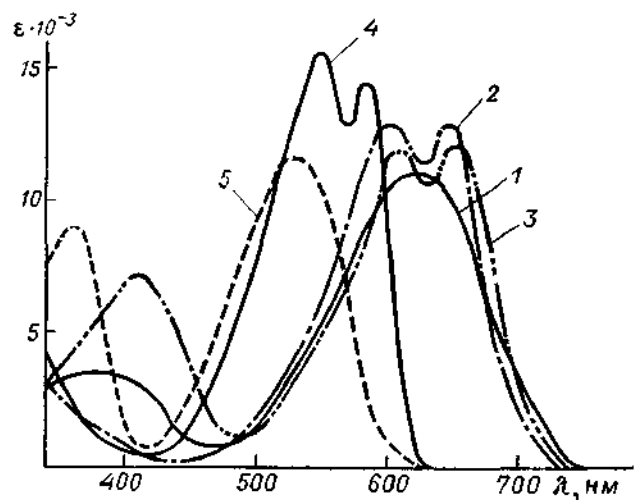
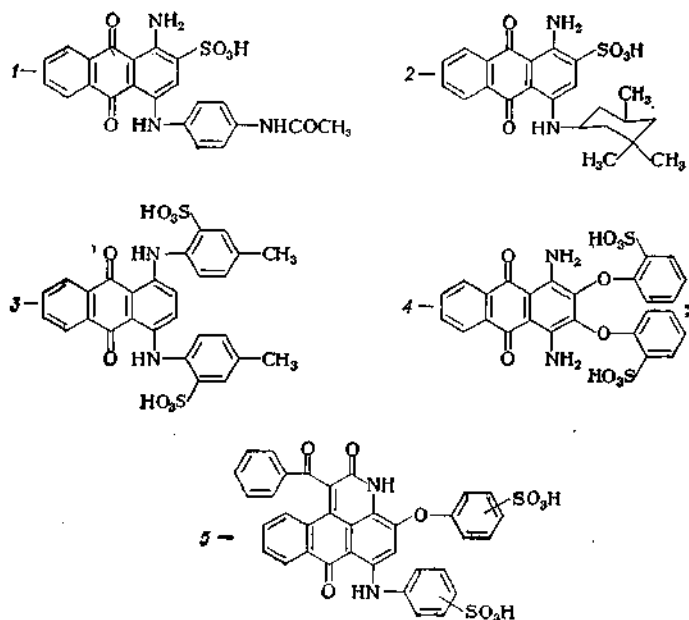
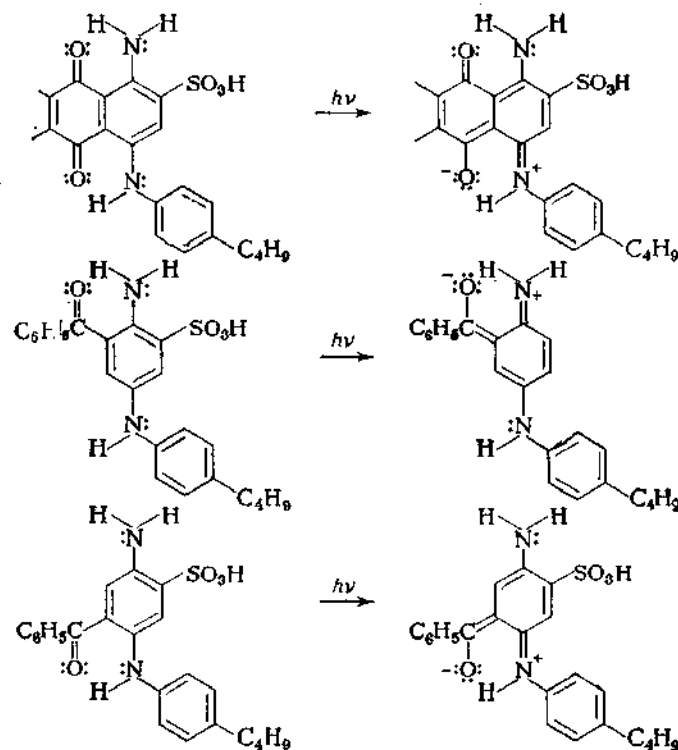


Рис. 2. Спектры поглощения некоторых антрахиноновых производных (H₂O, 25 °C)

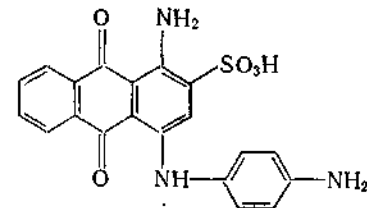


механизмов возбуждения соответствующего хромофора:



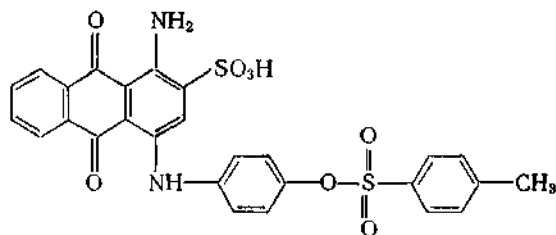
Мультиплетность возбужденного состояния точно не установлена, хотя фотохимические данные [18] указывают на образование триплета для большинства антрахиноновых производных. Небольшой батохромный сдвиг хиноновых и бензофеноновых полос наблюдается вследствие слабого электронодонорного эффекта бутильной группы, увеличивающего поляризуемость молекулы в возбужденном состоянии. Поэтому Найлосановый синий N-GL обладает более зеленым оттенком по сравнению с Ацилановым прямым синим А.

Так как электронодонорный эффект аминогруппы сильнее, чем бутильной группы, соединение также отличается от Ациланового прямого синего А более зеленым оттенком



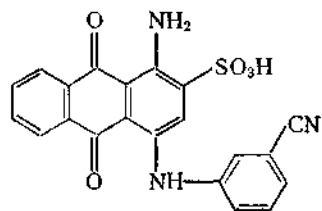
С другой стороны, ацелирование аминогруппы ослабляет поляризуемость. Поэтому Антралановый синий G краснее (гипсохромный сдвиг) неацелированного соединения (см. стр. 62), но зеленее Ациланового прямого синего А. Вследствие компенсации электроноакцепторного эффекта карбонильной группы в Антралановом синем B (см. стр. 62) под влиянием метильной группы, его оттенок сходен с оттенком Ациланового прямого синего А.

Цвет красителя, получающегося при конденсации бромаминовой кислоты с *n*-аминофенолом и дальнейшей этерификации гидроксильной группы *n*-толуолсульфонилхлоридом [19]

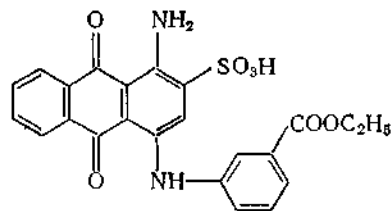


очень похож на цвет Ациланового прямого синего А. Здесь электронодонорный эффект кислорода в *para*-положении компенсируется влиянием сульфоновой группы.

Этот дешевый нейтрально-голубой краситель обладает хорошей субстантивностью и эгализирующей способностью, однако его прочность к свету и мокрым обработкам только посредственна. Он применим для смесового крашения в сочетании с некоторыми желтыми и красными азокрасителями. Поскольку нитрильная и этоксикарбонильная группы являются акцепторами электронов, для красителей, образующихся при конденсации бромаминовой кислоты с *m*-аминобензонитрилом или этиловым эфиром *m*-аминобензойной кислоты, характерен небольшой гипсохромный сдвиг бензофеноновых и хиноновых полос. Так, Супраценовый синий B (CI Кислотный синий 53) [20] и Ализариновый небесно-голубой FFB (CI Кислотный синий 51) [21] по сравнению с Ацилановым прямым синим А обладают более красным оттенком

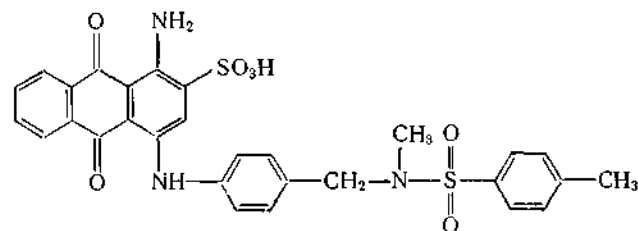


Супраценовый синий B



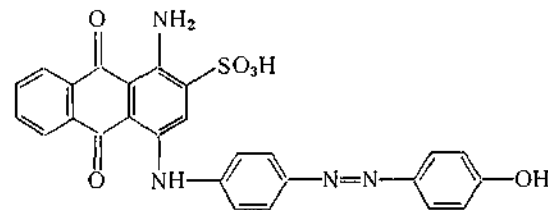
Ализариновый небесно-голубой FFB

Гипсохромный сдвиг также наблюдается у синего красителя следующего строения [22]:



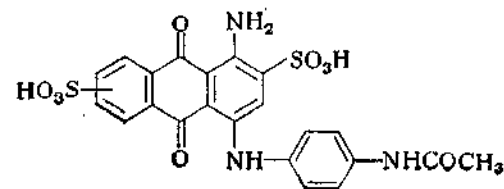
Сульфоновая группа полностью подавляет электронодонорный эффект *N*-метильной группы, и краситель имеет красновато-синий цвет. Он обладает хорошей прочностью к свету и мокрым обработкам, а также высокой растворимостью.

Краситель следующего строения имеет синевато-зеленый оттенок [23]:



В результате наложения на хиноновые и бензофеноновые полосы поглощения в желтой части спектра бензидных полос азогруппировки суммарные полосы оказываются почти равными по интенсивности длинноволновым синим полосам поглощения. Краситель полностью выбирается из нейтральной ванны и обладает хорошей прочностью к мокрым обработкам на найлоне, но лишь умеренной светопрочностью.

Конденсация 1-амино-4-бромантрахинон-2,5(8)-дисульфокислоты или 1-амино-4-бромантрахинон-2,6(7)-дисульфокислоты с *n*-аминоацетанилидом дает соответственно Ализариновый ярко-синий 4GL (CI Кислотный синий 23) [24] или Ализариновый яркосиний 5GL (CI Кислотный синий 52) [25]. Они немного зеленее



Антраланового синего G, имеющего только одну сульфогруппу. Вторая сульфогруппа в антрахиноновом ядре приводит к bathochromному сдвигу хиновых полос поглощения. Вследствие уменьшения поляризуемости наблюдается заметное ослабление бензофеноновых полос. Неудивительно, что этот эффект максимален, когда сульфогруппа находится в *para*-положении бензофеноновой структуры (Ализариновый ярко-синий 5GL).

Как правило, красители с двумя сульфогруппами обладают меньшей прочностью к мокрым обработкам на шерсти. Обычно дисульфопроизводные выбираются из красильной ванны медленнее соответствующих красителей с одной сульфогруппой. Кроме того, они требуют для крашения более низкого значения pH. Поэтому при использовании смеси красителей с различным количеством сульфогрупп, особенно для получения темных окрасок, необходима особая тщательность. Активные аминогруппы, число которых в полиамидном волокне ограничено, в первую очередь занимают красителями с одной сульфогруппой; последующая же адсорбция дисульфопроизводных может оказаться сильно затрудненной или даже полностью блокированной [26].

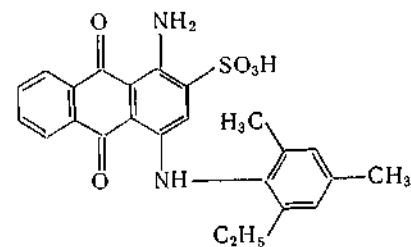
НЕКОПЛАНАРНЫЕ ПРОДУКТЫ КОНДЕНСАЦИИ БРОМАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Конденсация бромаминовой кислоты с *o,o'*-дизамещенными ароматическими аминами приводит к образованию ярких красновато-синих красителей. Их цвет объясняется наличием *ortho*-заместителей, нарушающих копланарность фениламиногруппы и антрахиноновой части молекулы.

Исторически первым красителем этого ряда был Яркий ализариновый небесно-голубой BS (CI Кислотный синий 129) [27]. Его синтезируют путем конденсации бромаминовой кислоты с мезидином. Краситель обладает хорошей светопрочностью на шерсти и нейлоне, однако для получения выкрасок с хорошей прочностью к мокрым обработкам на полиамидных волокнах необходима последующая обработка. Мезидин, использующийся в синтезе, получают при конденсации смеси солянокислого *m*-ксилидина и основания *m*-ксилидина с метиловым спиртом под давлением при 270 °С. Для отделения мезидина от побочных продуктов, состоящих в основном из гомологов мезидина и вторичных аминов, пользуются фракционной перегонкой. Второй путь синтеза состоит в нитровании мезитилена и последующем восстановлении нитропродукта [28].

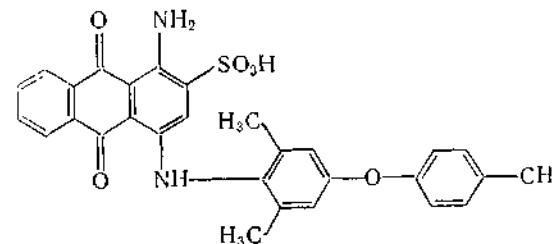
Родственным Яркому ализариновому небесно-голубому BS является краситель, получающийся из бромаминовой кислоты и 2,4-диметил-6-этиланилина [27]. Использующийся при его синтезе амин получают путем конденсации *m*-ксилидина с этиленом в при-

сутствии металлического алюминия [29]

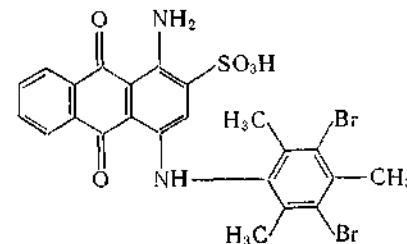


Очень похожий краситель, отличающийся хорошей растворимостью, образуется при конденсации бромаминовой кислоты с 1-амино-2-метил-4,6-диэтилбензолом [30]. Последний получают из 1-метил-3,5-диэтилбензола нитрованием и последующим восстановлением.

Конденсация бромаминовой кислоты с 1-амино-2,6,4'-триметил-*p*-аминодифениловым эфиром приводит к образованию красновато-синего красителя [31]:

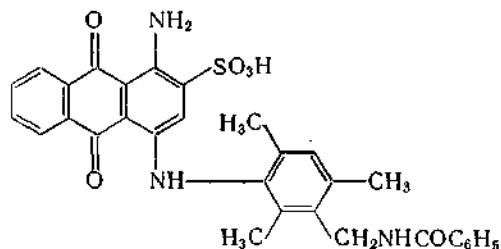


Наиболее красный из перечисленных красителей получается при bromировании Яркого ализаринового небесно-голубого BS [32]. Он обладает хорошей прочностью к мокрым обработкам, устойчив при валке

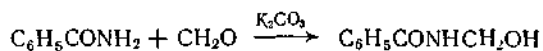


Краситель, образующийся при конденсации 1-амино-4-мезидиноантрахинон-2-сульфокислоты (Яркого ализаринового небесно-голубого BS) с *N*-гидрокси-метилбензамидом в серной кислоте

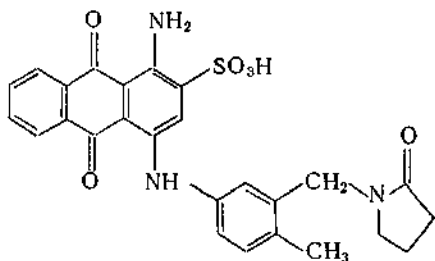
[33], близок по оттенку исходному красителю



Гидрофильная $-\text{CH}_2\text{NHSO}$ -группа сообщает ему высокую растворимость; краситель сохраняет хорошие прочностные свойства. Необходимый для его синтеза метилоламид получается при конденсации бензамида с водным формальдегидом в присутствии каталитических количеств поташа [34]



Краситель следующего строения, также содержащий амидную группу, связанную с арильным кольцом через метиленовый мостик, готовится по другому методу [35]:



Необходимый для его синтеза амин получают путем конденсации 4-нитротолуола с параформальдегидом и 2-пирролидоном в концентрированной серной кислоте с последующим восстановлением нитрогруппы [36]. Полученный амин вводят в конденсацию с бромаминовой кислотой.

ПРОДУКТЫ КОНДЕНСАЦИИ БРОМАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

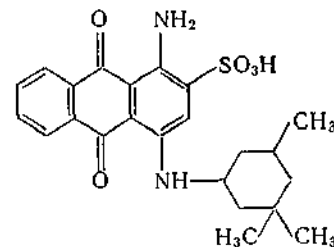
Красители этой группы обладают более яркими оттенками по сравнению с соответствующими производными ароматических аминов. Как и в случае o,o' -дизамещенных ароматических аминов, их цепь сопряжения короче, чем в Ацилановом прямом синем А, и поэтому красители имеют красновато-синие оттенки.

У этих красителей, как и у производных o,o' -дизамещенных анилинов, длинноволновая хиноновая полоса поглощения расщеп-

лена (см. рис. 2, 2), а бензофеноновая полоса представляет собой лишь очень слабое плечо.

Старейшим представителем этого ряда красителей является Ализариновый яркий небесно-голубой R (CI Кислотный синий 62) [37], образующийся при конденсации бромаминовой кислоты с циклогексиламином. Он обладает превосходной эгализирующей способностью, но лишь умеренной прочностью к мокрым обработкам.

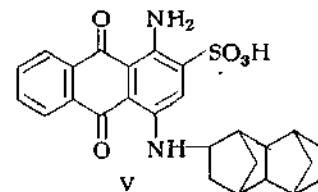
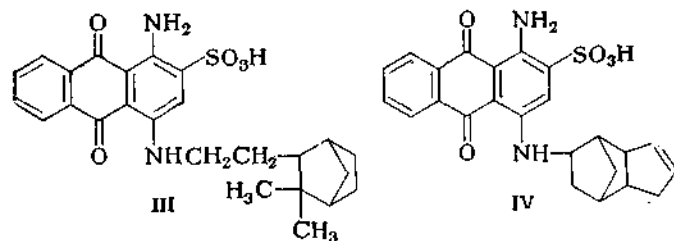
Краситель, получающийся из бромаминовой кислоты и 3,3,5-триметилциклогексилamina, обладает похожим оттенком [38]:



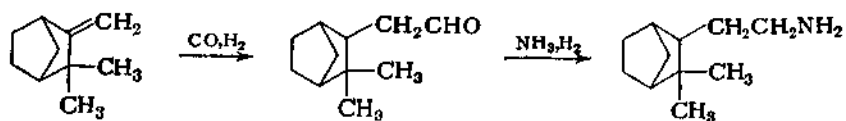
Он лучше выбирается из нейтральной ванны, чем Ализариновый яркий небесно-голубой R, и устойчивее к мокрым обработкам. Амин для него получается восстановительным аминированием изофрона [39]:



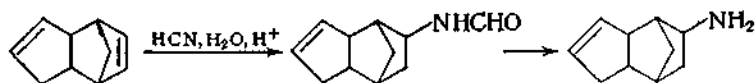
Следующие красители имеют родственные структуры:



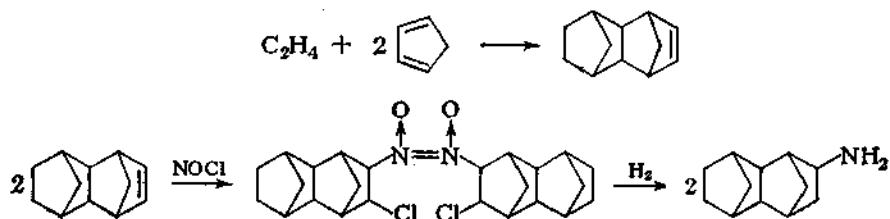
Амин, необходимый для синтеза III [40], получается из камфена. При действии окиси углерода и водорода под давлением в присутствии кобальта камфен превращается в изокамфанальдегид, который затем подвергается восстановительному аминированию [41]:



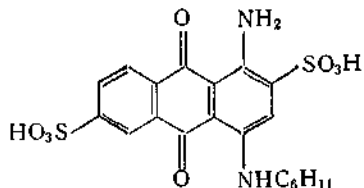
Амин, применяющийся при получении красителя IV [42], получают при помощи реакции Риттера из дидекагидроиндена [43]:



При получении амина для красителя V [44] циклопентадиен и этилен в результате реакции конденсации образуют октагидродиметанафталин. Последний при действии хлористого нитрозила превращается в нитрозохлорпроизводное, которое восстанавливают до декагидродиметанафталинамина [45]:



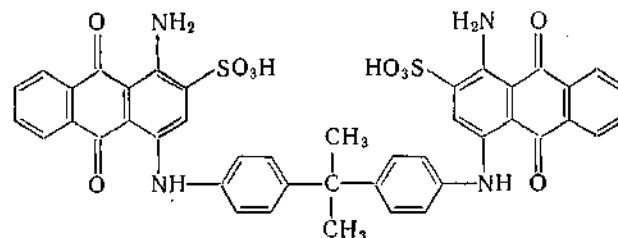
Конденсация 1-амино-4-бромантрахинон-2,6-дисульфокислоты с циклогексиламиноом [46] приводит к образованию красителя, обладающего несколько более зеленым оттенком по сравнению с Ализариновым ярким небесно-голубым R:



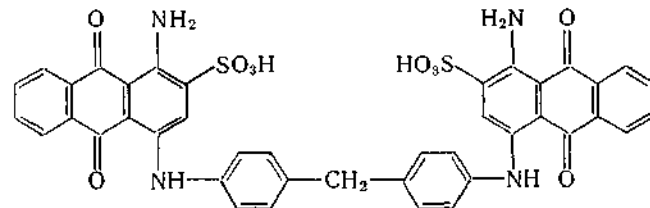
Как и в случае Ализаринового ярко-синего 5GL, введение сульфогруппы в антрахиноновое ядро приводит к ослаблению бензофеноновых полос поглощения.

КРАСИТЕЛИ, СОДЕРЖАЩИЕ ДВА АНТРАХИНОНОВЫХ ЯДРА

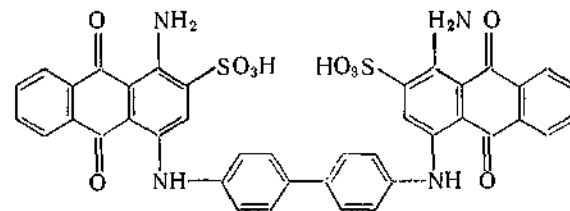
При взаимодействии 2 моль бромаминовой кислоты и 1 моль диамина образуются красители с очень хорошей прочностью к мокрым обработкам и к валке. Так, Супраноловый прочный синий GG (CI Кислотный синий 127) [47] получается из бромаминовой кислоты и 4',4''-диаминодифенил-2,2-пропана. Он окрашивает шерсть из нейтральной или слабокислой ванны в яркий синий цвет с очень высокой прочностью ко всем обработкам



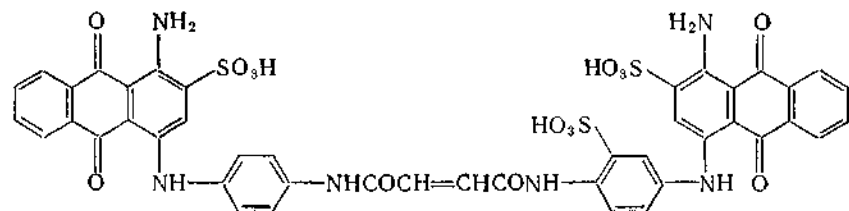
Подобный краситель, Яркий ализариновый синий для валки G [48] образуется при конденсации 2 моль 1-амино-4-фениламиноантрахинон-2-сульфокислоты (Ацилановый прямой синий А) с формальдегидом в серной кислоте. Он окрашивает шерсть из нейтральной или слабокислой ванны в зеленовато-синий цвет с очень хорошей прочностью к мокрым обработкам и к валке. К сожалению, он не окрашивает некоторые модификации нейлона



При окислении двуокисью марганца в серной кислоте две молекулы Ациланового прямого синего А соединяются пара-положениями фенильных колец [49]. Получающийся Ализариновый синий для валки SL (CI Кислотный синий 150) обладает несколько тусклым зеленовато-синим оттенком. Его красящие свойства сходны со свойствами двух вышеупомянутых красителей:



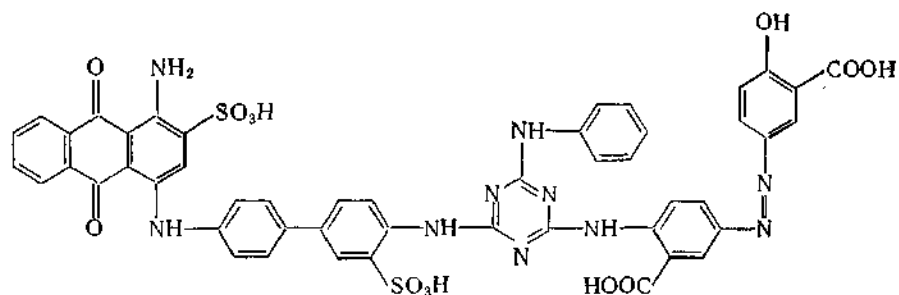
Краситель, образующийся при конденсации 1-амино-4-(4'-аминофениламино)антрахинон-2-сульфокислоты и 1-амино-4-(4'-аминофениламино)антрахинон-2,3'-дисульфокислоты с дихлорангидридом фумаровой кислоты [50], является примером другого типа связи между двумя антрахиноновыми ядрами. Краситель представляет



собой смесь двух соответствующих симметричных и несимметричного производных. Он окрашивает целлюлозные волокна в синевато-зеленый цвет с выдающейся светопрочностью. Бензольные полосы мостикового компонента перекрываются бензофеноновыми полосами поглощения. Поскольку отношение интенсивностей полос при 630 и 400 нм равно 1,6, краситель имеет почти чистый зеленый цвет.

При использовании дихлорангидрида муконовой кислоты вместо фумарового дихлорангидрида образуется смесь красителей, обладающая похожими свойствами [51]. Более синие продукты с выдающейся светопрочностью, но с меньшим средством к целлюлозным волокнам получаются при использовании терефталонилхлорида и дихлорангидрида изофталевой кислоты [52].

Яркий зеленый краситель для хлопка может быть приготовлен ступенчатой конденсацией хлористого цианура с зеленовато-синим аминокрасителем. В приведенном ниже красителе третий атом хлора замещен анилином [53]:



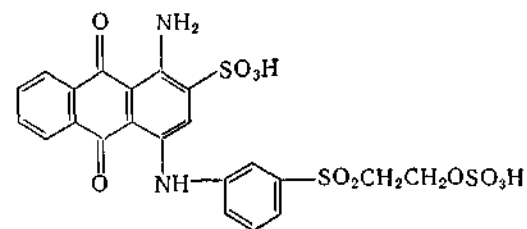
Выкраски этим продуктом на целлюлозных волокнах обладают хорошей прочностью к свету и мокрым обработкам.

АКТИВНЫЕ КРАСИТЕЛИ — ПРОИЗВОДНЫЕ БРОАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

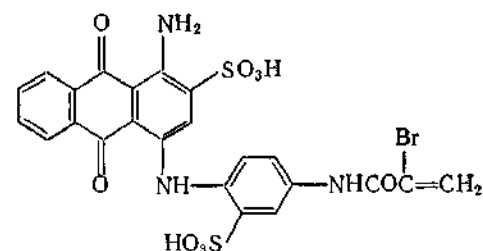
Поскольку активным красителям посвящена отдельная глава, здесь будут рассмотрены лишь некоторые представители, являющиеся продуктами конденсации броаминаковой кислоты с аминами. Активные группы позволяют этим красителям образовывать прочные химические связи с гидроксильными группами целлюлозы [54] и с amino- и меркаптогруппами шерсти [55]. В результате получаются выкраски с выдающимися прочностными свойствами к мокрым обработкам.

Активный краситель следующего строения получается при конденсации броаминаковой кислоты и *m*-аминофенил- β -гидроксиэтилсульфона с последующей этерификацией серной кислотой.

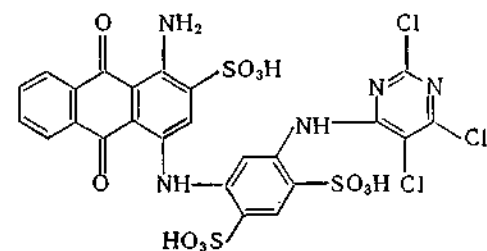
На шерсти и особенно на хлопке он дает очень яркие красно-вато-синие выкраски [56]



В активных красителях другого типа [57] связь с шерстяным волокном образуется за счет присутствия 2-бромакрильной группы:



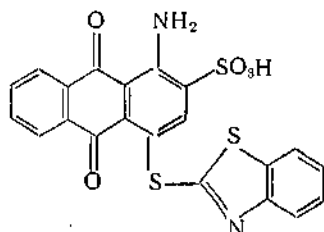
Наличие подвижных атомов хлора в трихлорпиримидиальной группе позволяет красителям следующего строения вступать в реакцию с гидроксильными группами целлюлозы [58]:



Этот краситель получают путем конденсации 1-амино-4-(3'-аминофениламино)антрахинон-2-сульфокислоты и тетрахлорпиримидина с последующим сульфированием.

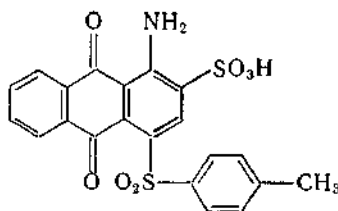
ПРОДУКТЫ КОНДЕНСАЦИИ БРОАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ДРУГИМИ НУКЛЕОФИЛАМИ

Подобно аминам в реакцию с броаминамой кислотой могут вступать другие нуклеофильные агенты, например 2-меркаптобензотиазол. Взаимодействие происходит в присутствии щелочи и медных солей с образованием красителя следующего строения:



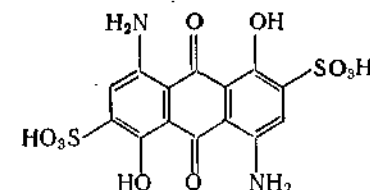
Замена иминогруппы в положении 4 на тиоэфирный мостик приводит к заметному гипсохромному сдвигу хиноновых и бензофеноновых полос поглощения [2]. Получающиеся красители дают ярко-красные выкраски по шерсти и нейлону, отличающиеся недостаточной прочностью к свету. Однако десульфирование в горячей разбавленной серной кислоте позволяет получить светопрозрачный дисперсный краситель для полиэфирных волокон [59].

Оранжево-красный краситель для шерсти и нейлона получается при конденсации броаминамой кислоты с *п*-тиокрезолом с последующей обработкой окислительными агентами, например перекисью водорода или хлором [60]. Этот краситель, однако, обладает лишь умеренной прочностью к мокрым обработкам и слабой светопрозрачностью



ДИАМИНОДИГИДРОКСИАНТРАХИНОНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

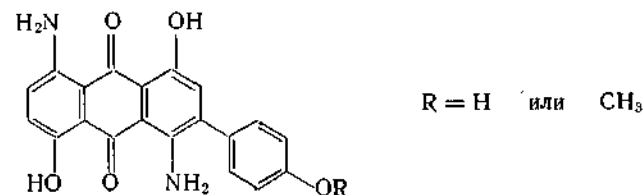
Одним из классических антрахиноновых красителей, сохранивших свое значение до настоящего времени, является Ацилан сафирол В (CI Кислотный синий 45) [61]



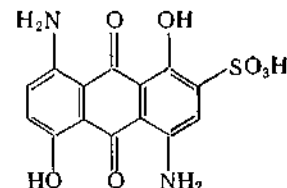
Краситель окрашивает шерсть в красивый синий цвет и обладает хорошей эгализирующей способностью, высокой прочностью к свету и мокрым обработкам. Он получается из 1,5-дигидроксиантрахинона (антраруфина) последовательным сульфированием до 2,6-дисульфокислоты, нитрованием в 4- и 8-положения и восстановлением до диаминопроизводного.

С солями алюминия краситель образует лак, использующийся для пигментирования мыла и пластиков. Другое интересное применение красителя состоит в окрашивании анодированного алюминия. При анодировании на поверхности металла образуется тонкая пленка окиси алюминия, которая может давать катионы алюминия на границе раздела металл — вода. По-видимому, анионы красителя образуют ионную связь с катионами алюминия [62].

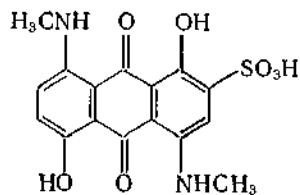
Ацилан сафирол В является важным исходным продуктом для синтеза синих дисперсных красителей, например:



При отщеплении одной сульфогруппы в горячей разбавленной серной кислоте в присутствии небольшого количества борной кислоты Ацилан сафирол В превращается в Ацилан сафирол SE (CI Кислотный синий 43) [63], который обладает несколько более красным оттенком. Он отличается хорошей эгализирующей способностью, но лишь умеренной прочностью к мокрым обработкам. Этот краситель также применяется для крашения анодированного алюминия



Сходными свойствами обладает Супраценовый синий SES (CI Кислотный синий 55) [64], хотя он немного зеленее Ацилана сафира В



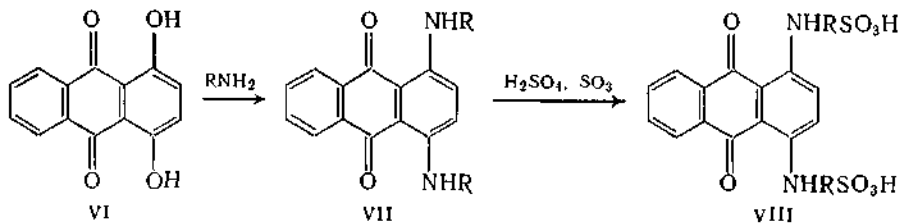
Этот краситель образуется из Ацилана сафира В путем метилирования аминогруппы формальдегидом в серной кислоте с дальнейшим отщеплением одной из двух сульфогрупп.

КРАСИТЕЛИ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ СУЛЬФИРОВАНИИ ОСНОВАНИЙ КРАСИТЕЛЕЙ

СИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫЕ 1,4-ДИАМИНОАНТРАХИНОНЫ

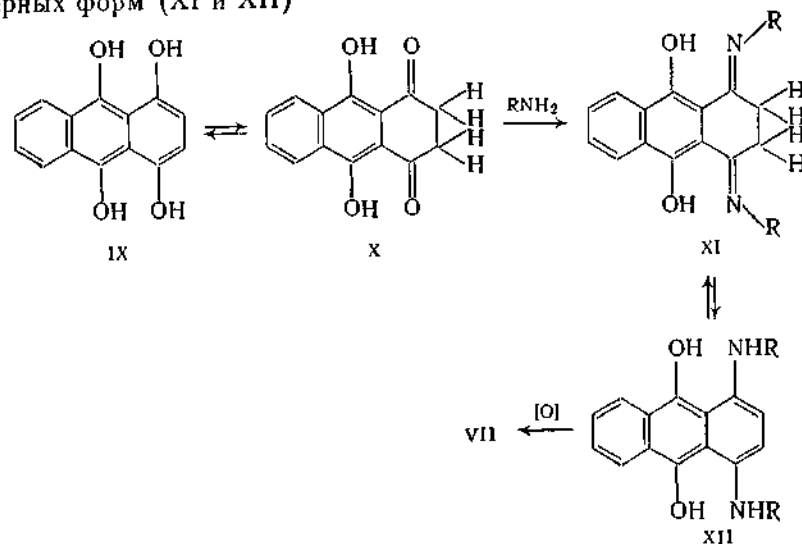
1,4-Диариламиноантрахиноны

В зависимости от строения амина красители этого типа имеют оттенки от синего до зеленого. Обычный метод их синтеза состоит в конденсации 1,4-дигидроксиантрахинона (хинизарина) (VI) с ароматическими аминами. Сульфирование основания красителя (VII) приводит к образованию VIII



Поскольку хинизарин (VI) медленно реагирует с аминами, перед конденсацией он должен быть, по крайней мере частично, переведен в более активную лейкоформу (IX). В реакции, очевидно, принимает участие таутомерная форма X. Образующаяся лейкоформа диаминоантрахинона также существует в виде двух тауто-

мерных форм (XI и XII)



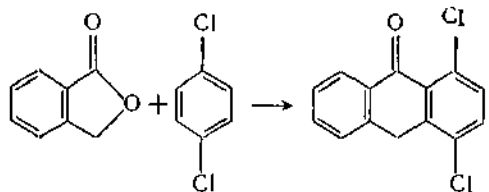
Лейкосоединение далее окисляют кислородом или при нагревании в нитробензоле в присутствии небольшого количества пиперидина [65]. Добавление борной кислоты способствует лучшему протеканию реакции конденсации. Каталитический эффект объясняется образованием промежуточных комплексов с борной кислотой [66]. Обычно реакцию проводят со смесью хинизарина и лейкохинизарина в присутствии борной кислоты при 90—120 °С. Лейкохинизарин может быть получен в ходе реакции путем добавления восстановителей, например цинковой пыли и соляной кислоты или гидросульфита. В большинстве случаев в качестве растворителя используют избыток амина, но можно также применять высшие спирты.

При использовании в качестве растворителя водного спирта реакция обычно заканчивается на стадии образования 1-гидрокси-4-ариламиноантрахинонов [67].

Конденсация фталового ангидрида с гидрохиноном по Фриделю — Крафтсу в расплаве хлоридов алюминия и натрия при 200—220 °С дает хинизарин более высокой степени чистоты и с лучшим выходом, чем ранее применяемый процесс с использованием *n*-хлорфенола [68]. Хинизарин выделяют, выливая плаву в разбавленную соляную кислоту и разлагая алюминиевый комплекс при нагревании. Далее хинизарин отфильтровывают, промывают и сушат.

1,4-Диариламиноантрахиноны можно также получить путем конденсации аминов с 1,4-дихлорантрахиноном в присутствии щелочи и (при необходимости) медного катализатора [69]. Для реакции требуется температура не менее 130 °С.

1,4-Дихлорантрахинон, в свою очередь, может быть получен по реакции Фриделя — Крафтса из 3,6-дихлорфталевого ангидрида и бензола [70]. Другой метод включает в себя конденсацию *n*-дихлорбензола с фталидом с последующим окислением образующегося 1,4-дихлорантрахинона [71]:



Наконец, 1,4-диариламиноантрахиноны можно получить путем конденсации 1,4-диаминоантрахинона с производными галогенбензолов в присутствии щелочи и медного катализатора. Реакцию обычно ведут в избытке галогенарила или в другом высококипящем растворителе, например в нитробензоле [72].

1,4-Диаминоантрахинон образуется при окислении нитробензола в присутствии пиперидина [73] соответствующего лейкодиаминоантрахинона, который получается в результате реакции лейкохизарина с аммиаком.

Существуют и другие способы получения 1,4-диариламиноантрахинонов, например из 1-хлор-4-нитро-, 1-гидрокси-4-хлор-, 1-гидрокси-4-нитро- и 1-гидрокси-4-аминоантрахинона, не нашедшие, однако, практического применения.

Тогда как производные 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислоты (броламиновой кислоты) содержат гидрофильные группы в антрахиноновом ядре, 1,4-диариламиноантрахиноны требуют дальнейшей обработки концентрированной серной кислотой или олеумом для перевода их в растворимые красители [74].

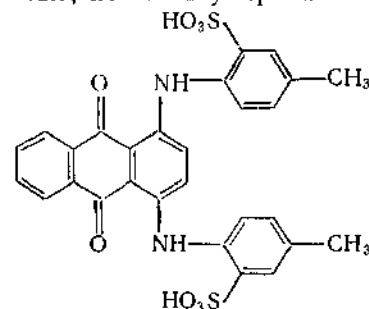
Поскольку сульфированию подвергаются преимущественно арильные группы, условия реакции выбираются в соответствии со строением этих групп. Так, если 1,4-дианилиноантрахинон может быть просульфирован в 90% серной кислоте при комнатной температуре, для оснований красителей с акцепторными заместителями в фенильном кольце необходима более высокая концентрация серной кислоты или олеума и повышенная температура. Степень влияния заместителей на реакцию сульфирования зависит от их числа, природы и положения в фенильном кольце. Например, в присутствии некоторых электроакцепторных заместителей карбоксильной группы или если заместители создают пространственные затруднения, может оказаться, что либо реакция вообще не проходит, либо молекулы красителя разрушаются при сульфировании. В некоторых случаях вместо серной кислоты или олеума используют хлорсульфоновую кислоту [75]. Сульфомассу выливают в воду или раствор соли, выпавший краситель отфильтровывают,

промывают до нейтральной реакции и сушат. Обычно краситель выделяют в виде натриевой соли, но при необходимости можно работать с калиевой, литиевой или аммониевой солями.

В отсутствие заместителей сульфогруппа вступает в *пара*-положение к иминогруппе. Если *пара*-положение занято, происходит *орто*-замещение [76]. В фенильное кольцо без заместителей или с электронодонорными заместителями, например метоксигруппой в *орто*- или *мета*-положении, может быть введено две сульфогруппы. Поэтому для получения моносульфопроизводных таких легкосульфорируемых соединений необходимо тщательно подбирать условия реакции. В отдельных случаях сульфирование 1,4-диариламиноантрахинонов ведут таким образом, чтобы в результате реакции образовывалась смесь, состоящая главным образом из моносульфированного красителя с примесью небольшого количества дисульфопроизводного; это улучшает красящие свойства.

Копланарные продукты конденсации ароматических аминов. Хиноновые полосы поглощения 1,4-диариламиноантрахинонов, как видно из рис. 2, 3, сильно расщеплены. Но основная особенность их спектров поглощения по сравнению с производными броламиновой кислоты состоит в большей интенсивности бензофеноновых полос, что сообщает красителям этого ряда окраски от синевато-зеленой до зеленой.

Первым промышленным красителем этой серии, сохранившим свое значение до настоящего времени, был Ализариновый цианиновый зеленый G (СI Кислотный зеленый 25) [77]. Его получают путем конденсации хизарина с *n*-толуидином в присутствии соляной кислоты, цинковой пыли и борной кислоты. После окончания реакции основание красителя осаждают спиртом, отфильтровывают, моют, сушат и сульфорируют 5% олеумом. На шерсти этот краситель образует синевато-зеленые выкраски, отличающиеся хорошей светопрочностью, но лишь умеренной прочностью к мокрым

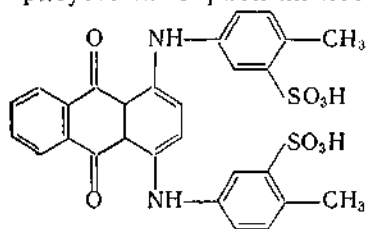


обработкам. На нейлоне краситель стоек к мокрым обработкам, но он не окрашивает некоторые модификации нейлона.

Если условия сульфирования подобрать таким образом, чтобы большая часть продукта содержала лишь одну сульфогруппу в молекуле, получается зеленый краситель, обладающий лучшей

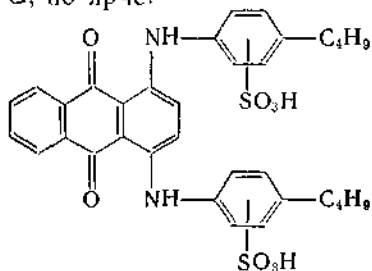
субстантивностью при крашении из нейтральной ванны по сравнению с Ализариновым цианиновым зеленым G.

Ализариновый прямой зеленый G (CI 61575) [78] по красящим свойствам подобен Ализариновому цианиновому зеленому G и отличается от него лишь положением двух сульфогрупп. Он образуется при конденсации лейкохинизарина с 1-амино-4-метилбензол-3-сульфокислотой в присутствии борной кислоты

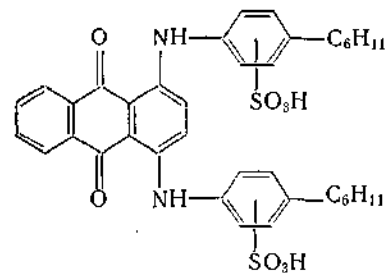


Значительная прочность к мокрым обработкам и высокая устойчивость к валке часто являются основными критериями при выборе красителей для шерсти. Валку проводят с целью превращения тканой шерстяной материи в сукно с большей плотностью. Для этого ткань подвергают обработке под давлением горячим слабощелочным мыльным раствором или умеренно горячим разбавленным раствором серной кислоты. Если необходимо, чтобы окрашенный образец мог выдерживать подобные воздействия, связь красителя с волокном должна быть стабильной, иными словами, краситель должен обладать высоким сродством к волокну. Это достигается введением в молекулу красителя, содержащего гидрофильные группы, подходящих заместителей, например алкильных, циклоалкильных или арильных групп, а также галогена в анилиновый остаток.

Хотя Ализариновый цианиновым зеленым G обладает слабой устойчивостью к валке, его свойства могут быть улучшены удлинением алкильной цепи в пара-положении к иминогруппе. Для получения отличной устойчивости к валке цепь должна иметь по крайней мере четыре атома углерода, как, например, в Карболоновом зеленом G (CI Кислотный зеленый 27) [79], который образуется при конденсации хинизарина с *n*-бутиланилином и последующем сульфировании. По цвету он похож на Ализариновый цианиновым зеленым G, но ярче:

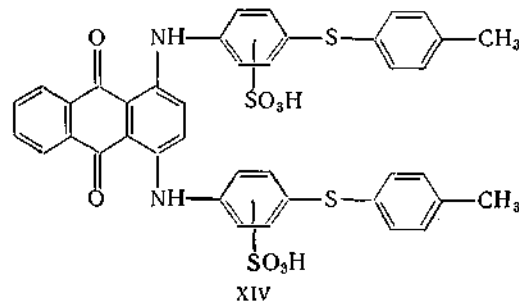
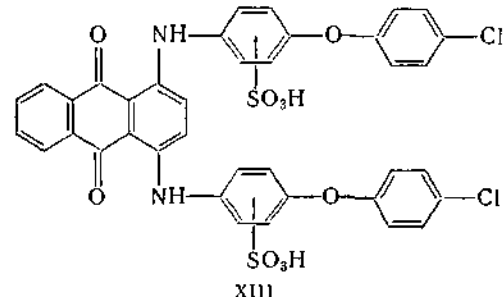


Ализариновый цианиновым зеленым GWA (CI Кислотный зеленый 44) [80] немного желтее Ализаринового цианиновым зеленого G. Он представляет собой сульфированный продукт конденсации хинизарина с *p*-циклогексиланилином:



Необходимый для его синтеза амин получают путем алкилирования бензола циклогексилхлоридом, нитрования продукта и восстановления 4-нитроизомера [81].

Для получения сравнительно устойчивых к валке зеленых красителей XIII [82] и XIV [75] хинизарин конденсируют соответственно с 4-амино-4'-хлордифениловым эфиром или 4-амино-4'-метилдифенилсульфидом с последующим сульфированием продуктов

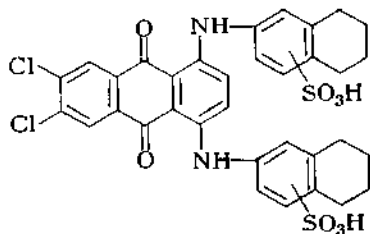


Присутствие в этих красителях дополнительных арильных колец делает их оттенки тусклыми. Краситель XIII образует

синева-зеленые выкраски, тогда как введение тиоэфирного мостика (XIV) приводит к более ярко выраженному батохромному сдвигу. Амины для них получают конденсацией *n*-нитрохлорбензола и *n*-хлорфенола [83] или *n*-тиокрезола [84] соответственно в присутствии щелочи или катализатора с последующим восстановлением нитросоединений.

Во всех до сих пор рассмотренных случаях изменение цвета и прочностных свойств достигалось варьированием заместителей в фенильном кольце. Подобный эффект может быть получен путем введения подходящих заместителей, например галогена или гидроксильной группы, в ранее незамещенное кольцо антрахинона.

Сульфирование продукта конденсации 6,7-дихлорхинизарина с 6-аминотетралином дает краситель этого типа [85]. Введение

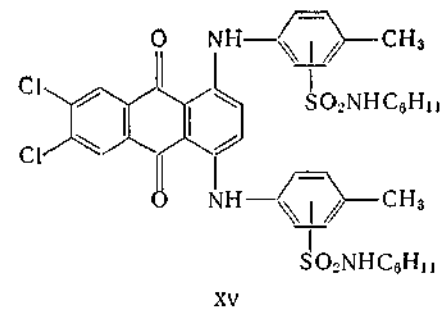


двух атомов хлора в антрахиноновое ядро ведет к батохромному сдвигу хиноновых полос. Атомы хлора в *пара*-положениях усиливают поляризуемость бензофеноновых хромофоров. Так как два атома хлора повышают гидрофобность и молекулярную массу красителя, устойчивость его к мокрым обработкам существенно возрастает.

6,7-Дихлорхинизарин получается по реакции Фриделя — Крафта из гидрохинона и 4,5-дихлорфталево́й кислоты [86]. Кислоту можно выделить из смеси изомеров, получающейся при хлорировании фталево́й кислоты в слабощелочном водном растворе [87]. Хлорирование в олеуме также дает смесь изомерных продуктов, содержащую, однако, лишь небольшое количество 4,5-дихлорфталево́й кислоты, которую отсюда трудно выделить [88]. По другому методу фталево́й ангидрид хлорируют в паровой фазе при 400 °С в присутствии хлорида марганца на активированной окиси алюминия [89]. 6-Аминотетралин получают путем нитрования тетралина, разделения изомеров и последующего восстановления [90].

Следует упомянуть о возможности перевода оснований некоторых кислотных антрахиноновых красителей в растворимые в неводных средах красители. Например, 1,4-ди-*n*-толуидино-6,7-дихлорантрахинон при обработке хлорсульфоно́вой кислотой и дальнейшей конденсации образующегося сульфонилхлорида с цикло-

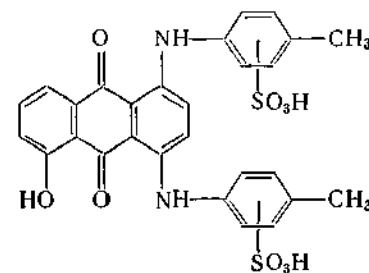
гексиламином дает XV [91]



XV

Будучи легко растворимым в спиртах, кетонах и гликолевых эфирах, этот продукт используется для окраски лаков и ацетата целлюлозы.

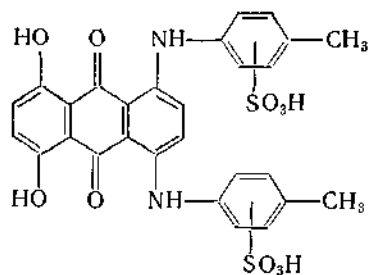
При введении в антрахиноновое ядро заместителей типа гидроксильной группы, являющихся более сильными по сравнению с хлором донорами электронов, наблюдается увеличение поляризуемости как хиноновых, так и бензофеноновых хромофоров. Следствием этого является значительный батохромный сдвиг полос поглощения, и получающиеся красители обладают желтовато-зелеными оттенками. Так, Ализариновый цианиновый зеленый 3G (CI Кислотный зеленый 38) [92] слегка желтее красителя, образующегося из 6,7-дихлорхинизарина и явно желтее Ализаринового цианинового зеленого G.



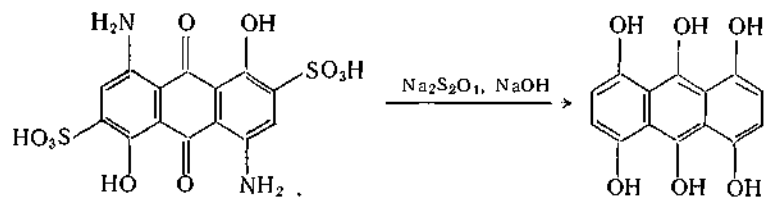
Основание красителя получают путем конденсации 1,4,5-тригидроксиантрахинона с *n*-толуидином в присутствии борной и соляной кислот и цинковой пыли. 1,4,5-Тригидроксиантрахинон образуется при окислении 1,8-дигидроксиантрахинона (хризаина) крепким олеумом в присутствии борной кислоты [93].

Введение второй гидроксильной группы дает желтовато-зеленый Ализариновый цианиновый зеленый 5G (CI Кислотный зеленый 41)

[94]. Синтез включает в себя конденсацию *n*-толуидина с лейко-1,4,5,8-тетрагидроксиантрахиноном, окисление образующегося лейкосоединения и сульфирование:

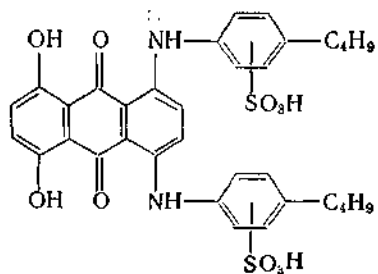


Лейкотетрагидроксиантрахинон получается при восстановлении Ацилансафирола В гидросульфитом в концентрированном водном растворе щелочи под азотом [95]:

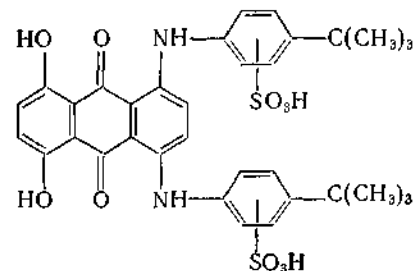


Ализариновый цианиновый зеленый 3G, как и Ализариновый цианиновый зеленый 5G, обладает лишь умеренной устойчивостью к валке.

Если вместо *n*-толуидина в реакцию с лейкотетрагидроксиантрахиноном ввести *n*-бутиланилин, получается краситель с превосходной прочностью к мокрым обработкам [94]



По красящим свойствам он очень похож на зеленый краситель следующего строения [96]:



Для синтеза этого красителя используется другой путь. Хинизарин под действием хлора в серной или хлорсульфоновой кислоте в присутствии борной кислоты и иода превращают в 5,8-дихлорхинизарин [97]. Последний конденсируется с *n*-*tert*-бутиланилином [98] в присутствии карбоната натрия при высокой температуре и далее сульфорируется до конечного красителя.

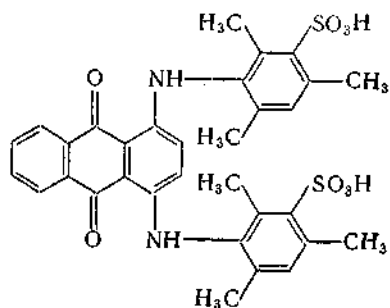
Описано также ступенчатое замещение атомов хлора в 5,8-дихлорхинизарине [99]. Используя различные амины, можно получить несимметричные производные 1,4-диамино-5,8-дигидроксиантрахинона.

Большинство красителей, содержащих гидроксильные группы в антрахиноновом ядре, чувствительны к сильным щелочам и ионам хрома.

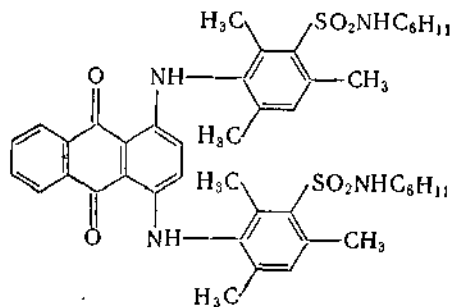
Некопланарные продукты конденсации ароматических аминов. Важным открытием явилось использование хинизарина в реакции конденсации с *o,o'*-дизамещенными ароматическими аминами для получения 1,4-диариламиноантрахинонов и соответствующих сульфированных красителей. Наличие двух *ortho*-заместителей в продуктах конденсации ведет к нарушению копланарности фенильных колец и антрахинонового ядра. Вследствие этого наблюдается заметное ослабление бензофеноновых и гипсохромный сдвиг хиноновых полос поглощения.

Старейшим красителем этого типа является Яркий ализариновый синий для валки BL (CI Кислотный синий 80) [100]. Он получается при конденсации смеси хинизарина и лейкохинизарина с мезидином в присутствии борной кислоты с последующим сульфированием продукта в слабом олеуме. Краситель обладает очень хорошей светопрочностью и достаточной устойчивостью к мокрым

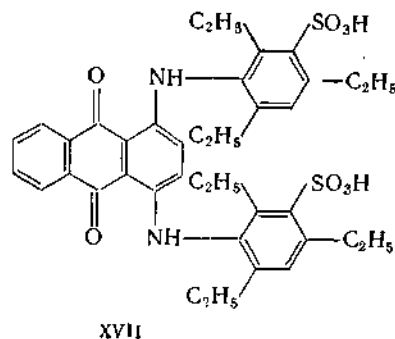
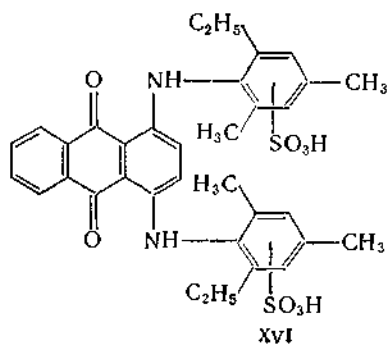
обработкам на шерсти



Основание этого красителя используется для получения синего растворимого в неводных средах красителя [101]



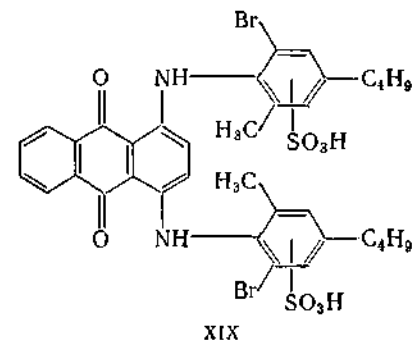
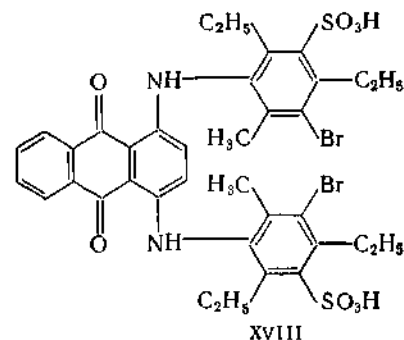
Повышение гидрофобности путем введения этильной группы вместо метильной приводит к улучшению устойчивости при мокрой обработке. Так, краситель XVI [100] обладает хорошей, а XVII [72] — превосходной устойчивостью к валке:



Чем больше объем заместителей в орто-положениях к имино-группе, тем сильнее отклоняются фенильные кольца от плоскости антрахинового ядра. Это приводит к увеличению гипсохромного сдвига, и поэтому оба красителя слегка краснее Яркого ализаринового синего для валки BL. Тогда как краситель XVI может быть получен классическим методом из хинizarина и 2,6-диметил-6-этиланилина [29], исходным продуктом для синтеза XVII служит 1,4-диаминоантрахинон. Его конденсируют с 2,4,6-триэтилбромбензолом в присутствии щелочи и медного катализатора с последующим сульфированием образующегося продукта.

2,4,6-Триэтилбромбензол получают путем этилирования бензола хлористым этилом [102] или этиленом [103] по реакции Фриделя — Крафтса в присутствии хлористого алюминия; триэтилбензол далее бромруют [104]. В условиях реакции Фриделя — Крафтса происходит перегруппировка несимметричных триэтилбензолов.

Красители более красных оттенков образуются при введении галогенов в фенильные кольца, например:

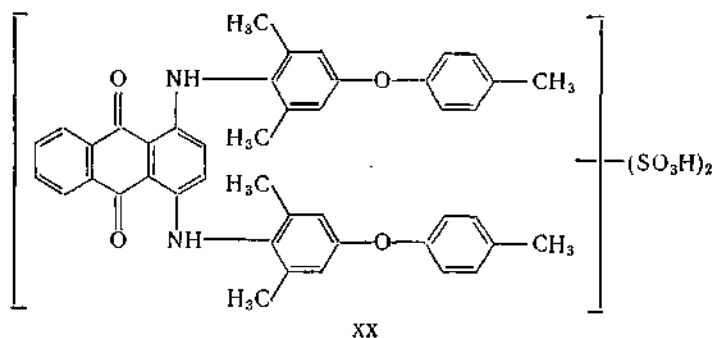


Краситель XVIII получают при конденсации 1,4-диаминоантрахинона и 2,4-диэтил-6-метилбромбензола в присутствии щелочи и медного катализатора с последующим бромированием и сульфированием основания красителя в олеуме [105]. 2,4-Диэтил-6-метилбромбензол получают по реакции Фриделя — Крафтса из толуола и хлористого этила в присутствии хлорида алюминия с последующим бромированием образующегося диэтилтолуола [102, 104].

Синтез XIX включает конденсацию хинizarина с 2-метил-4-бутиланилином, бромирование и сульфирование основания красителя [106]. Необходимый амин может быть получен конденсацией *o*-толуидина с бутиловым спиртом в присутствии хлористого цинка при 220—250 °C [107].

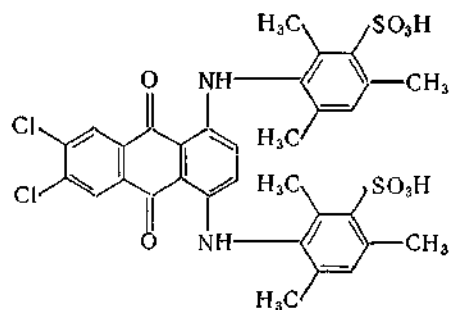
Для красителей, образующихся конденсацией с хинizarинном *o,o'*-дизамещенных ариламинов, содержащих в *пара*-положении арилокси-группу, характерен слабый батохромный сдвиг.

В качестве иллюстрации можно привести краситель XX, который образует более зеленоватые выкраски, чем Яркий ализариновый синий для валки BL:



Подобно красителям XVIII и XIX он обладает хорошей прочностью к мокрым обработкам [108].

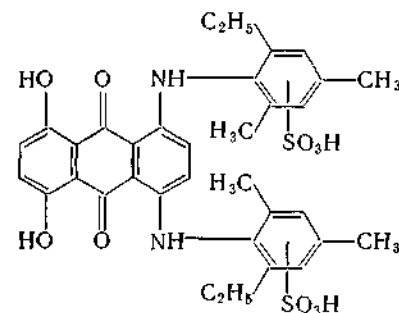
Наличие одного или более заместителей в положениях 5, 6, 7 и 8 антрахинонового ядра приводит к слабому батохромному сдвигу хиноновых и увеличению интенсивности бензофеноновых полос поглощения. Так, сульфированный продукт конденсации 6,7-дихлорхинизарина с мезидином обладает зеленовато-синим оттенком



Этот краситель устойчив к валке, но цвет его тусклее, чем у нехлорированного аналога [109].

Введение увеличивающих поляризуемость гидроксильных групп в 5- и 8-положения антрахинонового ядра приводит к еще большему батохромному сдвигу. Обладающий зеленовато-синим оттенком краситель приведенной структуры [94] отличается очень хо-

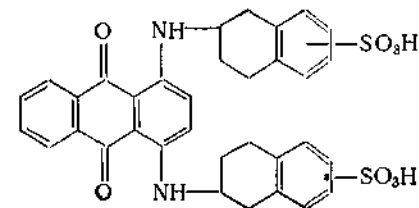
рошими прочностными свойствами



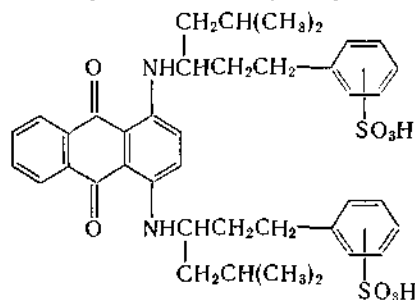
1,4-Диаралкиламино- и диаралкилциклоалкиламиноантрахиноны

Красители, образующиеся при конденсации хинизарина с алифатическими или циклоалифатическими аминами, обладают яркими цветами от зеленовато- до красновато-синего и во многом подобны красителям, содержащим *o,o'*-дизамещенные фениламиногруппы. В последние два десятилетия они привлекают все большее внимание благодаря своей яркости. Красители этой группы получают обычным методом, включающим конденсацию лейкохинизарина с амином, окисление лейкосоединения и превращение продукта в растворимый краситель. Для этой цели выбирают лишь такие амины, которые могут реагировать с серной кислотой, давая сульфокислоты или эфиры серной кислоты. Желательно также, чтобы азот был связан со вторичным атомом углерода, поскольку красители, полученные из алифатических аминов с неразветвленными цепями, обладают пониженной светопрочностью на шерсти.

Старейшим красителем этого типа является Ализариновый яркий небесно-голубой SE (Cl Кислотный синий 35), образующийся при конденсации смеси хинизарина и лейкохинизарина с 2-аминотетралином в высшем спирте с последующим сульфированием [110]. Он дает яркие синие выкраски с хорошей светопрочностью, но лишь с умеренной устойчивостью к мокрым обработкам на шерсти. Необходимый для его синтеза амин получают путем частичного восстановления β -нафтиламина натрием в амилловом спирте [111]

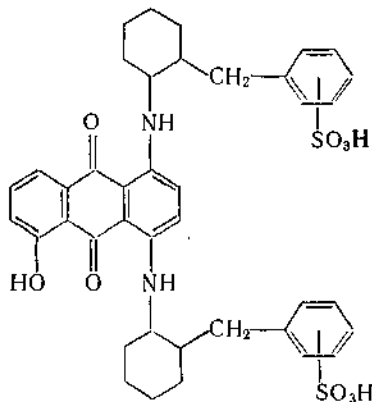


Очень яркие синие красители, например



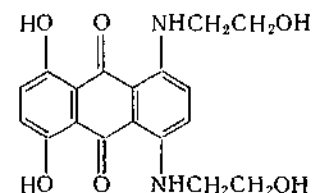
образуются при конденсации лейкохинизарина с аралкиламинами в спирте, окислении продукта воздухом и сульфировании концентрированной серной кислотой [112]. Эти красители обладают очень хорошей устойчивостью к мокрым обработкам и хорошей светопрочностью. Подобно большинству красителей для валки он неровно окрашивает некоторые модификации нейлона. Амин для этого красителя может быть получен путем конденсации Клайзена — Шмитта изобутилметилкетона с бензальдегидом в щелочной среде [113] и последующим восстановительным аминированием образующегося кетона [39].

Такой же яркий, но более зеленоватый краситель получается при сульфировании продукта конденсации лейко-1,4,5-тригидроксиантрахинона с 2-бензилциклогексиламином [114]



Амин может быть получен либо путем конденсации хлористого бензила с циклогексаноном в присутствии амида натрия и последующим восстановительным аминированием образующегося кетона [39], или при конденсации бензальдегида с циклогексаноном [116] и гидрировании 2-бензилиденциклогексанона в жидком аммиаке [114]. Кроме того, амин можно получить восстановлением оксима 2-замещенного циклогексанона [117]. Конденсация лейко-1,4,5,8-тет-

рагидроксиантрахинона с 2-гидроксиэтиламином и окисление лейкосоединения приводят к образованию основания красителя, которое не имеет значения для получения кислотных красителей, но используется в качестве синне-зеленого дисперсного красителя под названием Целлитоновый прочный синне-зеленый В (С1 Дисперсный синий 7) [118]



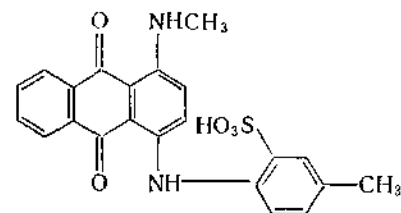
НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫЕ 1,4-ДИАМИНОАНТРАХИНОНЫ

1-Алкиламино- и 1-циклоалкиламино-4-ариламиноантрахиноны

Как уже упоминалось, красители с двумя сульфогруппами обычно плохо окрашивают некоторые модификации нейлона и неудобны в сочетании с моносulfированными красителями (эффект блокирования). Попытки же введения одной сульфогруппы в 1,4-диариламино- или диаралкиламиноантрахиноны приводят к образованию смеси продуктов с одной и двумя сульфогруппами, часто содержащей также несulfированное основание. Последнее оказывает неблагоприятное воздействие на прочностные свойства, в частности на прочность к трению.

Для получения хорошо эгализирующих красителей для нейлона необходимо использовать несимметрично замещенные 1,4-диаминоантрахиноны, содержащие лишь одно ароматическое кольцо.

Одним из членов этого класса красителей, использующихся в течение многих лет для крашения шерсти, является Ацилан астрол В (С1 Кислотный синий 27) [119]

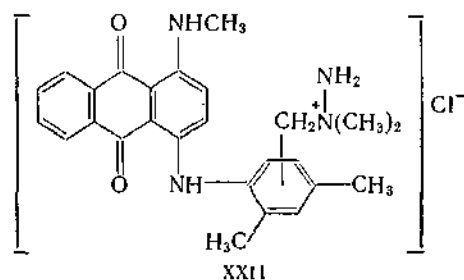


Этот краситель получается при сульфировании продукта конденсации 1-метиламино-4-бромантрахинона с *n*-толуидином в присутствии щелочи и медного катализатора. Он образует на шерсти зеленовато-синие выкраски с умеренной устойчивостью к мокрым обработкам и сравнительно слабой светопрочностью.

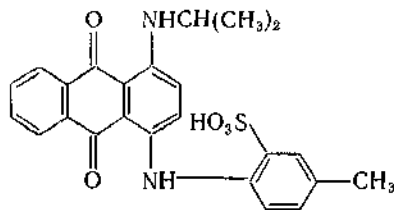
Основание этого красителя используется, кроме того, для окрашивания полистирола в массе.

1-Метиламиноантрахинон может быть получен либо при реакции калиевой соли антрахинон-1-сульфонокислоты с метиламином в присутствии нитробензолсульфонокислоты в качестве окислителя, либо путем конденсации 1-хлор- или 1-нитроантрахинона с метиламином. Бромирование продукта в концентрированной соляной кислоте приводит к образованию 1-метиламино-4-бромантрахинона [120].

Последний используется также для синтезов катионных красителей для акрильных волокон, например XXI и XXII [121]:



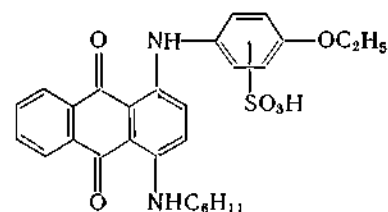
Светопрочность Ацилана астрала В на шерсти может быть повышена введением алкиламиногруппы, содержащей вторичный атом углерода в α -положении к иминогруппе, например:



Первой стадией синтеза этого красителя [122] является нуклеофильное замещение сульфогруппы в антрахинон-1-сульфонокислоте изопропиламинном. Далее 1-изопропиламиноантрахинон бромуют в 4-положении, конденсируют с *n*-толуидином и сульфурют в слабом олеуме. Более высокий выход достигается посредством ацетилирования алкиламиногруппы перед бромированием. Ацетильную группу удаляют с помощью гидролиза до или после сульфирования.

Похожие красители образуются при конденсации 1-изопропиламино-4-бромантрахинона с 1-амино-4-метилфениловым эфиром [123] или с 1-амино-4-ацетиламинобензолом [124].

Более зеленатые красители дает десульфирование 1-амино-4-циклогексиламиноантрахинон-2-сульфонокислоты с помощью гидросульфита натрия и конденсация аминогруппы с *n*-бромфенетолом в присутствии карбоната натрия и хлорида меди (I) с последующим сульфированием в 10% олеуме [125]:

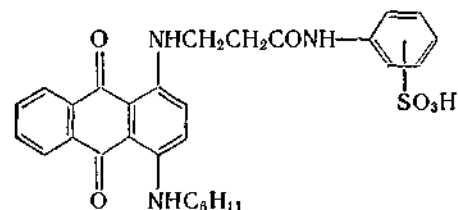


Этот краситель образует на нейлоне из нейтральной ванны выкраски с хорошей прочностью к мокрым обработкам и свету.

Использование в реакции конденсации с 1-амино-4-циклогексиламиноантрахиноном броммезитилена вместо бромфенетола приводит к гипсохромному сдвигу благодаря наличию заместителей в *орто*-положениях ариламиногруппы [126]. Эти красители дают синие выкраски по нейлону с хорошими прочностными свойствами.

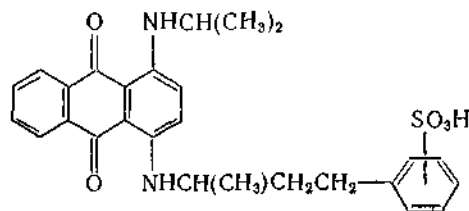
1-Алкиламино- и 1-циклоалкиламино-4-аралкиламиноантрахиноны

Красители этого типа отличаются очень яркими синими оттенками, они пригодны для крашения нейлона. По яркости они сравнимы с 1,4-диаралкиламино- и циклоалкиламиноантрахинонами. Типичный представитель этой серии красителей получается путем взаимодействия 1-амино-4-циклогексиламиноантрахинона с акриловой кислотой и конденсации образующейся карбоновой кислоты с анилином в присутствии трихлорида фосфора с последующим сульфированием [127]:



Он окрашивает нейлон в яркий синий цвет с хорошими прочностными свойствами. Его светопрочность на шерсти невысока, поскольку иминогруппа связана с первичным атомом углерода.

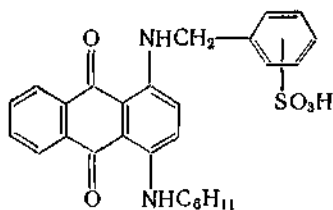
Красители подобного оттенка с хорошей эгализирующей способностью получаются, например, при сульфировании продукта конденсации 1-изопропиламино-4-бромантрахинона с 1-метил-3-фенилпропиламинном в присутствии щелочи и медного катализатора [128]



Перед конденсацией 1-изопропиламино-4-бромантрахинон ацетируют, ацетильную защиту снимают затем при помощи разбавленной серной кислоты. Основание красителя может быть также получено в одну стадию конденсацией 1-изопропиламино-4-бромантрахинона с аралкиламином в присутствии ацетата и хлорида меди (I). Недостатком этой реакции является ее гетерогенность. Поскольку обе иминогруппы в молекуле красителя связаны со вторичными атомами углерода, он обладает хорошей светопрочностью на шерсти.

1-Метил-3-фенилпропиламин образуется при восстановительном аминировании [39] продукта взаимодействия ацетона с бензальдегидом [129].

Краситель следующего строения получается с помощью интересного препаративного метода — конденсации 1-амино-4-циклогексиламиноантрахинона с бензиловым спиртом в присутствии иода с последующим сульфированием [130]:

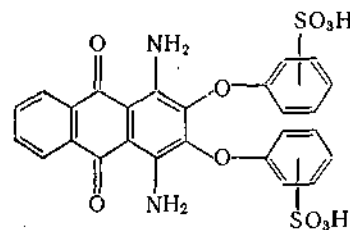


Этот краситель образует на нейлоне яркие красновато-синие выкраски с хорошей прочностью к мокрым обработкам и свету.

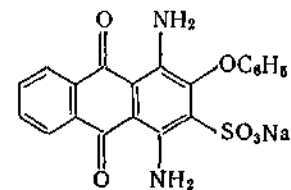
1,4-ДИАМИНОАНТРАХИНОНЫ С ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В ПОЛОЖЕНИЯХ 2 И 3

Лишь небольшое число красителей этого типа нашло практическое применение. Один из них, Супраценовый фиолетовый 3R (CI Кислотный фиолетовый 42), получается при сульфировании продукта конденсации 1,4-диамино-2,3-дихлорантрахинона с фенолом в присутствии щелочи [131]. Если реакцию проводить в присут-

ствии сульфита натрия и двуокиси марганца, образуется Супраценовый фиолетовый 4BF (CI Кислотный фиолетовый 41) [132].



Супраценовый фиолетовый 3R

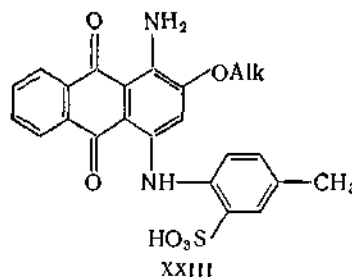


Супраценовый фиолетовый 4BF

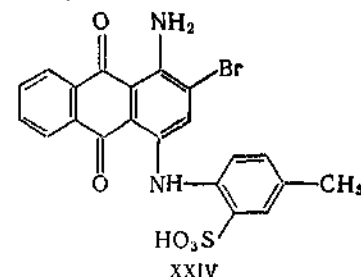
Супраценовый фиолетовый 3R дает красновато-фиолетовые выкраски, тогда как Супраценовый фиолетовый 4BF обладает синевато-фиолетовым оттенком.

1,4-Диамино-2,3-дихлорантрахинон получают хлорированием 1,4-диаминоантрахинона хлористым сульфуримом в хлорбензоле [133].

Для 1,4-диаминоантрахинонов и 1-амино-4-ариламиноантрахинонов с заместителями в 2-, или в 2- и 3-положениях характерен значительный гипсохромный сдвиг. Если электроноакцепторную сульфогруппу в 2-положении производных рассмотренной ранее бром-аминовой кислоты заменить электронодонорной группой, например алкальной, алкоксильной или арилоксигруппой, этот донор будет играть роль полюса в возбужденном состоянии молекулы. Сульфогруппа, как и галоген, предотвращает поляризацию в этом направлении. У большинства рассматриваемых красителей бензофеноновые полосы поглощения расположены в ультрафиолетовой области. Наличие электронодонорных заместителей в обоих положениях приводит к увеличению гипсохромного эффекта (см. рис. 2, 4). Соединения, содержащие сульфогруппу или галоген в 2-положении, обладают нейтральным синим цветом, тогда как красители с алкил-, алкокси- и арилоксигруппой имеют оттенки от синевато- до красновато-фиолетового. Иллюстрацией этому могут служить два соединения следующего строения:



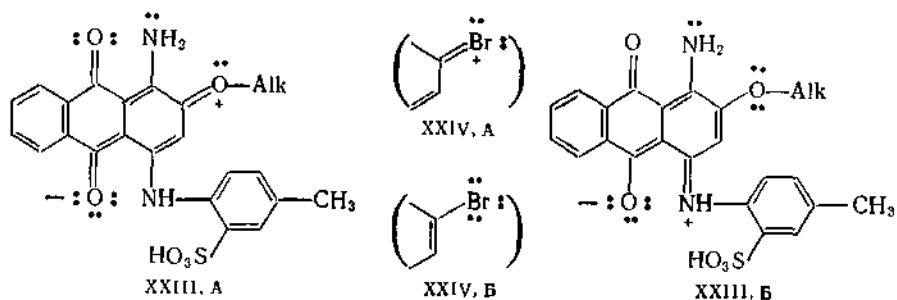
XXIII



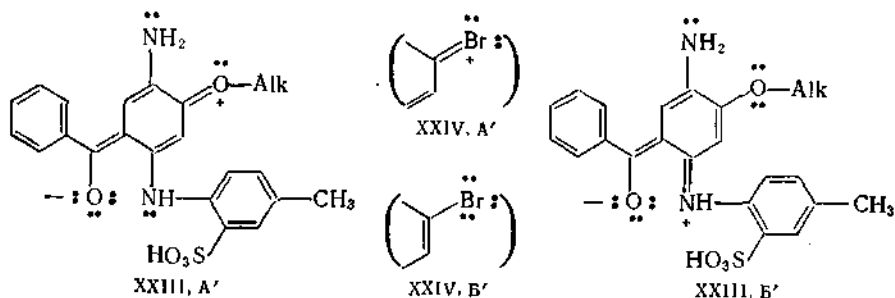
XXIV

В возбужденное состояние соединения XXIII из двух хиноновых резонансных форм больший вклад вносит структура XXIII, А.

В соединении XXIV преобладает структура XXIV, Б

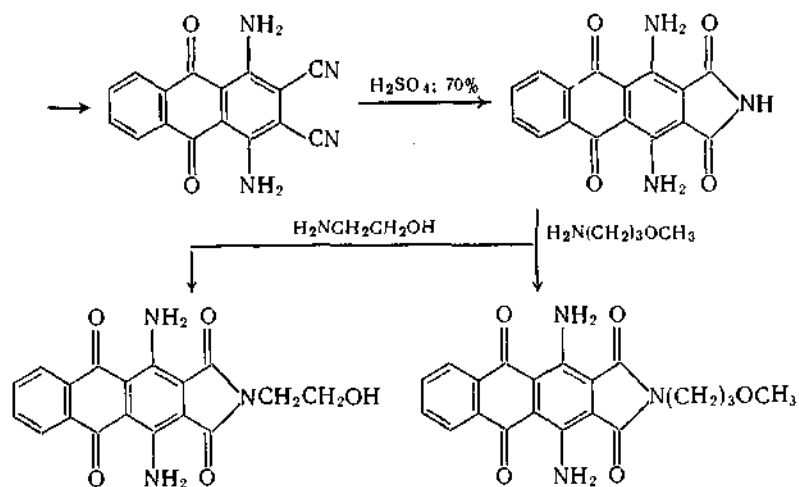
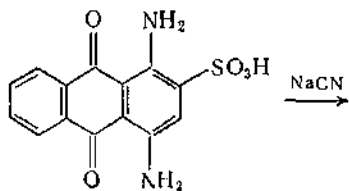


То же можно сказать и о бензофеноновых резонансных структурах. Для соединения XXIII предпочтительнее структура XXIII, А', а для соединения XXIV — XXIV, Б'



Изложенное объясняет более ярко выраженный гипсохромный сдвиг хиноновых и бензофеноновых полос поглощения соединения XXIII по сравнению с XXIV. Первое из них фиолетового цвета, тогда как второе — синее.

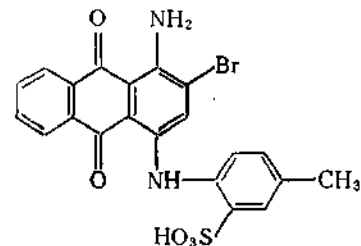
1,4-Диаминоантрахинон-2-сульфокислота [134] образует фиолетовые выкраски с низкой устойчивостью к мокрым обработкам. Хотя она не применяется в качестве кислотного красителя, ее используют как исходный продукт для получения бирюзовых дисперсных красителей, например [135]:



1-АМИНО-4-АРИЛАМИНОАНТРАХИНОНЫ С ДРУГИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В 2-ПОЛОЖЕНИИ

Этот класс охватывает красители от красновато-синих до фиолетовых. Хотя некоторые из них принадлежат к числу старейших антрахиноновых красителей, они до сих пор не потеряли своего значения.

Один из классических представителей этого ряда Ализариновый небесно-голубой В (С1 Кислотный синий 78) [136] обладает сравнительно тусклым синим цветом с умеренной прочностью к мокрым обработкам, но хорошей эгализирующей способностью. Для получения основания этого красителя 1-амино-2,4-дибромантрахинон конденсируют



с *n*-толуидином в присутствии щелочи и медного катализатора. При этом замещается лишь один атом брома в 4-положении вследствие своей большей подвижности.

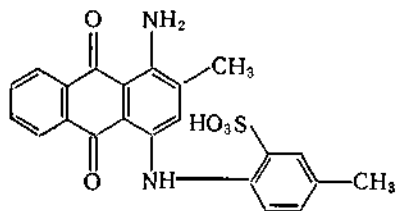
При обработке образовавшегося основания красителя сульфитом натрия в водном растворе фенола происходит замещение атома брома в 2-положении на сульфогруппу, что дает краситель,

который может быть получен из *n*-толуидина и бромаминовой кислоты [137].

1-Амино-2,4-дибромантрахинон можно синтезировать путем бромирования 1-аминоантрахинона в нитробензольном растворе или в виде суспензии в водной минеральной кислоте.

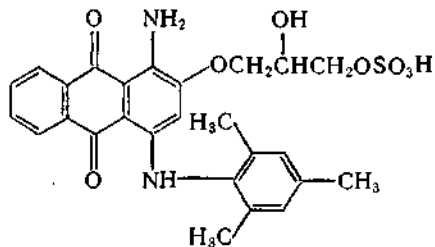
Хотя Ализариновый небесно-голубой В является дешевым красителем, он не может быть использован в сочетании с некоторыми желтыми азокрасителями для получения зеленых оттенков, поскольку катализирует их выцветание.

При замене брома в 2-положении антрахинового ядра на алкильную группу наблюдается гипсохромный сдвиг. Ацилановый прочный синий RX (CI Кислотный синий 47) представляет собой хорошо эгализирующий красновато-синий краситель с неудовлетворительной устойчивостью к мокрым обработкам [139]:



Исходным продуктом для синтеза этого красителя является 2-метилантрахинон, получаемый из фталевого ангидрида и толуола по реакции Фриделя — Крафтса. Далее его нитруют и восстанавливают до 1-амино-2-метилантрахинона. Хлорирование последнего хлористым сульфурилом дает 1-амино-2-метил-4-хлорантрахинон, который затем конденсируют с *n*-толуидином. Сульфирование продукта конденсации дает конечный продукт.

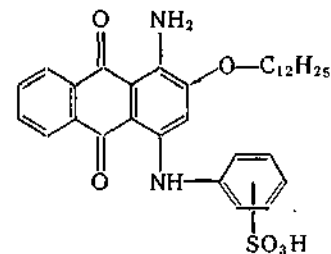
Введение алкокси- или арилоксигруппы в 2-положение неизменно приводит к образованию фиолетовых красителей (ср. Супраценовый фиолетовый 3R и 4BF). Так, краситель следующего строения



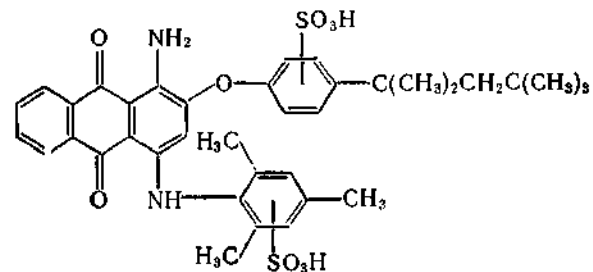
дает яркие красновато-фиолетовые выкраски с хорошей светопрочностью, но лишь умеренной устойчивостью к мокрым обработкам [140]. Основание красителя получают путем конденсации 1-амино-4-мезидиноантрахинон-2-сульфонокислоты (Яркий ализари-

новый небесно-голубой BS) с глицерином в присутствии окислителя, например *m*-нитробензолсульфокислоты. Этерификация крайнего гидроксила глицериновой цепи серной кислотой сообщает красителю водорастворимость.

С целью повышения прочности к мокрым обработкам используют высшие жирные спирты или замещенные фенолы. К красителям этого типа относятся Карболановый фиолетовый 2R (CI Кислотный фиолетовый 51) [141], представляющий собой сульфированный продукт конденсации 1-амино-4-фениламиноантрахинон-2-сульфонокислоты с додециловым спиртом, и Фиолетовый для



валки, получающийся при конденсации 1-амино-4-мезидиноантрахинон-2-сульфонокислоты, с *n*-трет-октилфенолом и последующим сульфированием [142]



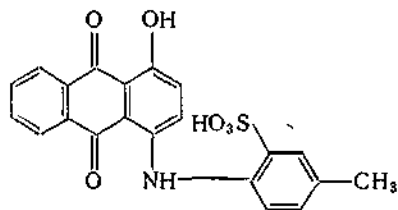
Оба красителя дают красновато-фиолетовые выкраски с очень хорошей устойчивостью к мокрым обработкам.

n-трет-Октилфенол получают путем конденсации диизобутилена с фенолом в серной кислоте [143].

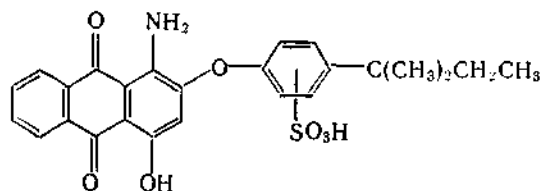
1-ГИДРОКСИ-4-АМИНОАНТРАХИНОНЫ

Среди красителей этого типа широко известен Супраценовый фиолетовый 3В (CI Кислотный фиолетовый 43) [67]. Он обладает удовлетворительной прочностью к мокрым обработкам, однако наличие свободной гидроксильной группы сообщает ему

чувствительность к ионам хрома и к щелочам



Для его получения используются те же исходные продукты, что и для Ализаринового цианинового зеленого G, а именно, хинизарин, лейкохинизарин и *n*-толуидин. Поскольку реакция проводится в водном спирте, конденсация происходит преимущественно по одной гидроксильной группе. Тот же продукт получается при взаимодействии 1-гидрокси-4-хлорантрахинона с *n*-толуидином [144]. Лишь несколько представителей типа 1-амино-2-арилокси-4-гидроксиантрахинона вошли в ассортимент товарных красителей. В качестве примера можно привести сульфированный продукт конденсации 1-амино-4-гидрокси-2-бромантрахинона с замещенным фенолом [145]:



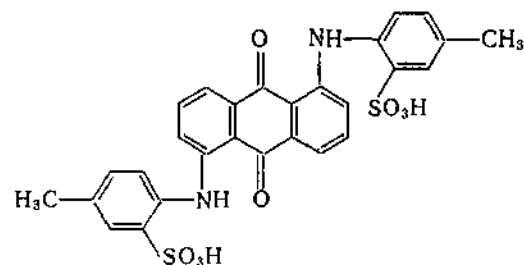
Этот краситель образует на нейлоне яркие синевато-красные выкраски с хорошей прочностью к свету и мокрым обработкам, но чувствительные к щелочам.

Некоторые несulfированные продукты конденсации 1-амино-2-бром-4-гидроксиантрахинона со спиртами или фенолами используются в качестве красных дисперсных красителей [146].

1-Амино-2-бром-4-гидроксиантрахинон получают гидролизом 1-амино-2,4-дибромантрахинона в концентрированной серной кислоте в присутствии борной кислоты [147].

1,3-ДИАМИНОАНТРАХИНОНЫ

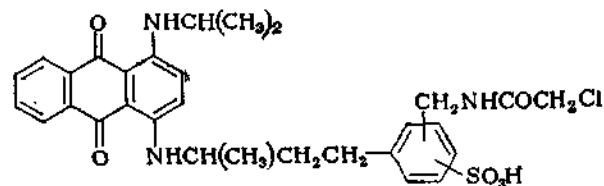
К красителям этого типа принадлежит редко используемый в настоящее время Антрахиноновый фиолетовый (CI Кислотный фиолетовый 34) [148]:



Основание красителя образуется при конденсации 1,5-дихлорили 1,5-динитроантрахинона с *n*-толуидином. При получении исходных продуктов неизменно образуется значительное количество 1,8-изомера. Поскольку разделение изомеров представляет собой довольно трудоемкую операцию, промышленный краситель состоит из смеси сульфированных 1,5- и 1,8-ди-*n*-толуидиноантрахинонов.

АКТИВНЫЕ 1,4-ДИЗАМЕЩЕННЫЕ АНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Поскольку активным красителям посвящена специальная глава, здесь будет рассмотрен лишь один образец, а именно, синий краситель следующего строения:



Он получается при конденсации 1-изопропиламино-4-(1'-метил-3'-фенилпропиламино)антрахинона с *N*-гидроксиметилхлорацетамидом в концентрированной серной кислоте; одновременно проходит сульфирование [149]. На шерсти этот краситель обладает очень хорошей устойчивостью ко всем воздействиям.

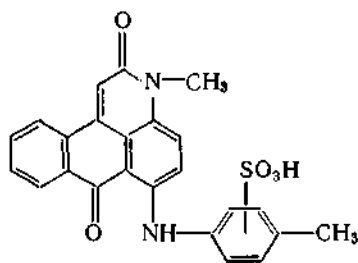
N-Гидроксиметилхлорацетамид является продуктом взаимодействия хлорацетамида с формальдегидом в присутствии основного катализатора, например поташа [34].

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АНТРАХИНОНА

Как было показано в предыдущих разделах данной главы, при введении различных заместителей в антрахиноновое ядро достигаются окраски от красновато-фиолетовой до желтовато-зеленой. Однако известен путь расширения диапазона окрасок производных антрахинона до красной и даже желтой. Он состоит в

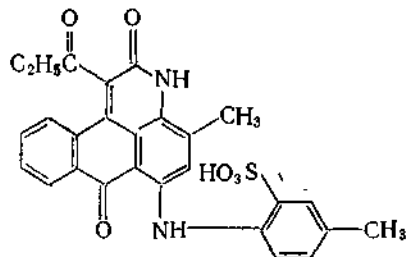
образовании за счет мезо-положений антрахинонового ядра пяти- или шестичленных гетероколец.

Хотя 1-метиламино-3-*n*-толуидиноантрахинон окрашен в зеленовато-синий цвет, образование пиридинового кольца приводит к повышению окраски до синевато-красной. Этот факт объясняется наличием значительного гипсохромного сдвига длинноволновых полос поглощения диен-дионного хромофора (см. рис. 2, 5). С целью получения Супрацевого красного 3В (CI Кислотный красный 80) последовательно осуществляют ацетилирование 1-метиламино-4-бромантрахинона, замыкание антрапиридинового кольца в присутствии щелочи, конденсацию бромантрапиридона с *n*-толуидином и сульфирование в олеуме [150]

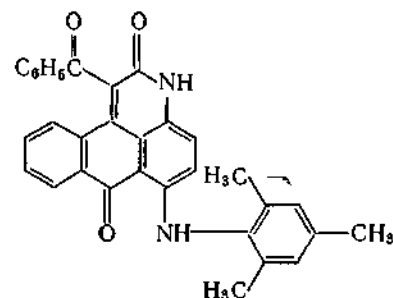


Ацетилирование и циклизация 1-метиламино-4-толуидиноантрахинона приводит к получению этого же красителя. Он образует на шерсти и нейлоне яркие синевато-красные выкраски, обладающие лишь умеренной прочностью к свету и мокрым обработкам.

Взаимодействие 1-амино-2-метил-4-бромантрахинона с диэтиловым эфиром малоновой кислоты в нитробензоле в присутствии ацетата калия дает бромантрапиридон. Конденсация последнего с *n*-толуидином [151] и последующее сульфирование приводит к образованию яркого синевато-красного красителя Бриллиантового ализаринового ярко-красного 4В (CI Кислотный фиолетовый 26), отличающегося весьма хорошей светопрочностью и умеренной устойчивостью к мокрым обработкам [152]

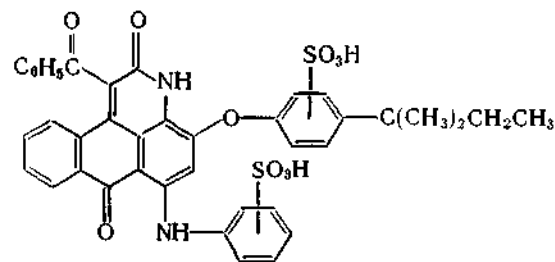


Подобный синевато-красный краситель следующего строения обладает хорошими прочностными свойствами на шерсти и нейлоне:



Он получается при взаимодействии 1-амино-4-мезидиноантрахинон-2-сульфокислоты с этиловым эфиром бензоилуксусной кислоты в присутствии ацетата натрия; в качестве растворителя используется фенол [153]

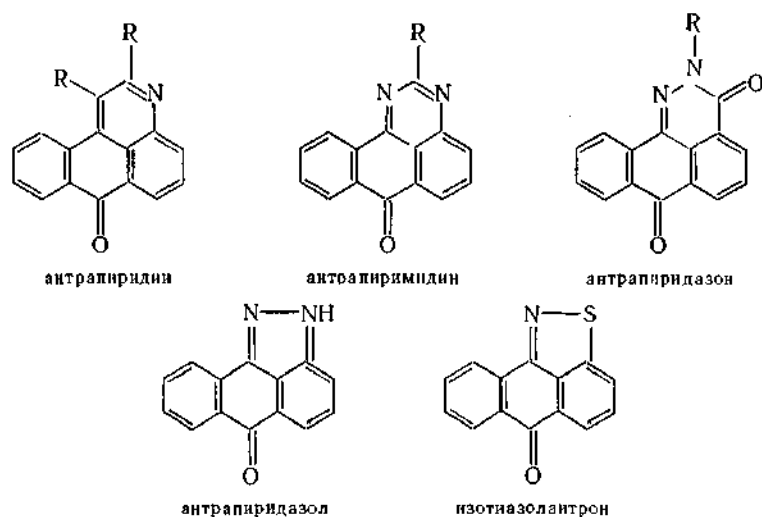
Красный краситель с превосходной прочностью к мокрым обработкам получают путем конденсации Ациланового прямого синего А (1-амино-4-анилиноантрахинон-2-сульфокислоты) с *n*-трет-амилфенолом, замыкания антрапиридинового кольца с помощью эфира бензоилуксусной кислоты и сульфирования продукта в олеуме [154]:



Поскольку красные кислотные азокрасители большей частью дешевле красных антрахиноновых, последние находят лишь незначительное промышленное применение, несмотря на их высокую яркость.

Известны кислотные антрахиноновые красители от желтого до красного цветов, являющиеся производными антрапиридина [155], антрапиримидина [156], антрапиридазона [157], антрапирозола

[158] и изотиазолантрона [159]:



Например, представленный краситель изотиазолантроновой структуры



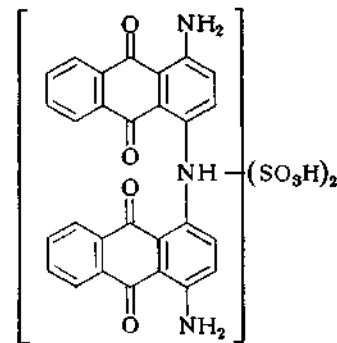
получается при ацилировании 5-амино-1,9-изотиазолантрона хлорангидридом хлоруксусной кислоты и дальнейшем замещении атома хлора на сульфогруппу с помощью сульфита натрия [159]. С целью получения 5-амино-1,9-изотиазолантрона 5-нитроантрахинон-1-сульфокислоту вводят в реакцию с полисульфидом натрия и аммиаком при повышенной температуре и давлении.

Однако эти хромофорные системы не нашли применения в качестве кислотных красителей вследствие недостаточно высокой интенсивности их окрасок по сравнению с азокрасителями тех же цветов.

ДИАНТРИМИДЫ И КАРБАЗОЛЫ

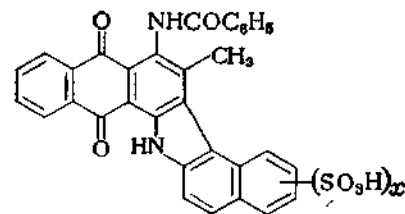
Значение красителей — производных диантримида и карбазола в настоящее время невелико. Основание красителя Ализаринового светло-серого BBLW (CI Кислотный черный 48) [160] получают

либо конденсацией 1,4-диаминоантрахинона с 1-амино-4-бромантрахиноном

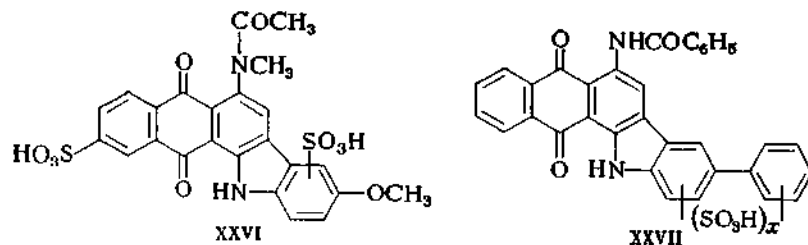


либо нитрованием 1,1-диантримида с последующим восстановлением нитрогрупп. Сульфирование в крепком олеуме дает серый краситель с очень хорошей светопрочностью, но лишь умеренной устойчивостью к мокрым обработкам.

В результате обработки 1-бензоиламино-2-метил-3-(2'-нафтил-амино)антрахинона концентрированной серной кислотой происходит замыкание карбазольного цикла и одновременное сульфирование. Получающийся краситель — Ализариновый светло-коричневый BL (CI Кислотный коричневый 27) [161] — дает по шерсти красновато-коричневые выкраски с хорошими прочностными свойствами



Красители следующего строения также образуют коричневые выкраски:



С целью получения красителя XXVI 1-ацетилметиламино-4-(*n*-анизидино)антрахинон-6-сульфокислоту сульфорируют в олеуме. Дальнейшее замыкание карбазольного цикла проводят путем добавления бихромата натрия к суспензии продукта в водной кислоте [162]. Краситель XXVII образуется при сульфировании 1-бензоиламино-4-аминодифенилантахинона и дальнейшем замыкании карбазольного цикла с помощью раствора нитрозилсерной кислоты в серной кислоте [163].

ЛИТЕРАТУРА

1. Textile Organon, June 1958 and July 1967; Z. ges. Textil-Ind. 3/69.
2. R. A. Morton, W. T. Earlam, J. Chem. Soc., p. 159 (1941).
3. A. I. Scott, «Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products», Pergamon Press, Oxford, 1964.
4. FIAT, 1313 II 214.
5. FBy, пат. ФРГ 1226598.
6. Chem. Fabrik Griesheim-Electron, герм. пат. 290084.
7. AGFA, герм. пат. 280646, 288665.
8. BIOS, 1484, 41.
9. C. Călin, Textil-Praxis, 20, 835 (1965).
10. ICI, англ. пат. 446819.
11. W. J. Hickinbottom, A. C. Waine, J. Chem. Soc., p. 1565 (1930).
12. A. Chwala, «Textilhilfsmittel», p. 343. Springer, Vienna, 1939; H. Rath, «Lehrbuch der Textilchemie», 2nd ed., p. 678. Springer, Berlin, 1963; K. Lindner, «Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe», 2nd ed., Vol. I, p. 561. Wiss. Verlagsges., Stuttgart, 1964; E. P. Frieser, SVF (Schweiz. Ver. Faerbereifachleuten) Fachorgan Textilveredlung, 18, No. 2, 104 (1963) and Chemiefasern, 12, 636 (1962); G. Weckler, N. Kollodzeiski, Ibid., 6, 445; 7, 523; 8, 590 (1965); S, пат. США 2967755.
13. ICI, англ. пат. 443776.
14. BIOS, 987, 133, 135.
15. S, пат. США 2541623.
16. IG, герм. пат. 469565; G, пат. США 1750228.
17. H. Дж. Турро, Молекулярная фотохимия, М., «Мир», 1967, гл. 2 и 7; F. Dörr, Z. Elektrochem., 64, 581 (1960); H. E. Zimmermann et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 4486 (1961).
18. F. Wilkinson, J. Chem. Phys. 66, 2569 (1962); N. K. Bridge, J. Soc. Dyers Colourists, 76, 484 (1960); H. C. A. van Beek et al., J. Soc. Dyers Colourists, 81, 400 (1965).
19. IG, герм. пат. 748554.
20. IG герм. пат. 511043.
21. BIOS, 987, 139; G, пат. США 1902084.
22. FBy, англ. пат. 1099756.
23. ICI, англ. пат. 478665.
24. S, пат. США 1885065.
25. S, англ. пат. 580351.
26. H. Rath, «Lehrbuch der Textilchemie», 2nd ed., S. 563. Springer, Berlin, 1963; E. Frieser, Textil-Rundschau, 17, 8 (1962).
27. S, пат. США 2121928.
28. E. Nölting, S. Forel, Chem. Ber., 15, 1012 (1882); Org. Syn. Coll., Vol. II, 449 (1955); R. Fittig, J. Störer, Ann. Chem., 147, 3 (1887).
29. R. Strok, J. Ebersberger, H. Haberland, W. Hahn, Angew. Chem., 69, 126 (1957).
30. S, франц. пат. 1509724.
31. Gy, франц. пат. 1197064.

32. S, пат. США 2427527.
33. Gy, англ. пат. 945806.
34. A. Einhorn, E. Bischkopff, B. Szelinski, App. Chem., 343, 223 (1905); A. Einhorn, герм. пат. 156398; 157355; 158088.
35. G, пат. США 2615021.
36. Org. Reactions, 14, Chapter 2, 125 (1965).
37. BIOS, 1484, 30; IG, англ. пат. 276408; герм. пат. 485521.
38. S, белг. пат. 731013.
39. P. Mastagli, M. Metayer, A. Bricard, Bull. Soc. Chim. France, 5 17, 1046 (1950); M. Metayer, P. Mastagli, H. Larramona, ibid., p. 1053; D. G. Norton, V. E. Hauray, F. C. Davis, L. J. Mitchell, S. A. Ballard, J. Org. Chem., 19, 1055 (1954).
40. BASF, пат. ФРГ 1117244.
41. Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, 4. Auflage, Bd. VII/I, 55 (1954).
42. BASF, пат. ФРГ 1272476; BASF, швейц. пат. 467834.
43. Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, 4. Auflage, Bd. XI/I, 994 (1957); BASF, пат. ФРГ 1215145; BASF, пат. ФРГ 1239302; BASF, франц. пат. 1482396.
44. BASF, франц. пат. 1554370.
45. Hercules Powder Company, франц. пат. 1366458.
46. S, пат. США 2453285.
47. FIAT, 1313, 11 230; G, пат. США 2156887.
48. S, пат. США 2008796.
49. S, герм. пат. 621369.
50. S, пат. США 2779772.
51. S, пат. США 2278839.
52. S, англ. пат. 808603.
53. S, пат. США 2963473.
54. H. Zollinger, Angew. Chem., 73, 125 (1961); D. A. Stamm, H. Zollinger, H. Zahner, E. Gaumann, Helv. Chim. Acta, 44, 1123 (1961).
55. G. Reinert, K. Mella, P. F. Rouette, H. Zahn, Melliand Textilber., 11, 1313 (1968); H. Zahn, P. F. Rouette, Textilveredlung, 3, 241 (1968).
56. FH, пат. США 2657205.
57. CIBA, англ. пат. 1135685.
58. S, пат. ФРГ 1228023.
59. S, англ. пат. 1078675.
60. BASF, пат. ФРГ 1029964.
61. BIOS, 1484, 41.
62. C. H. Giles, K. V. Dartye, Trans. Inst. Metal Finishing, 40, 113 (1963).
63. BIOS, 1484, 42.
64. IG, англ. пат. 250968.
65. K. Zahn P. Ochwat, App. Chem., 462, 78 (1928); S. C. Flett, J. Chem. Soc., p. 1447 (1948); E. Grandmougin, J. Prakt. Chem. 2 76, 139 (1907); FBy, герм. пат. 91149; 91152.
66. FBy, герм. пат. 86150; В. И. Шкалькова, С. С. Барков, ЖОрХ, 5, 1244 (1969).
67. BIOS, 1484, 48.
68. PB 74885.
69. FBy, герм. пат. 125698.
70. F. Ullmann, G. Billig, App. Chem., 381, 14 (1911).
71. IG, герм. пат. 677327; BASF, пат. ФРГ. 1263737.
72. DuP, англ. пат. 579519.
73. FIAT, 1313, 11 51.
74. FBy, герм. пат. 84509; Г. Э. Фицу-Давид, Л. Блякже, Основные процессы синтеза красителей, М., Издательлит, 1957. 212 с.
75. Gy, англ. пат. 736187.
76. C. F. H. Allen, G. F. France, C. V. Wilson, J. Org. Chem., 6, 736 (1941).
77. FIAT, 1313, 11 215.
78. MLB, франц. пат. 339192.

79. ICI, англ. пат. 449010.
80. IG, англ. пат. 434429.
81. *H. A. Mayer, E. E. Turner*, J. Chem. Soc., p. 504 (1929).
82. S, пат. США 2559330.
83. *C. Haussermann, H. Telchmann*, Chem. Ber., 29, 1447 (1896)
84. *M. E. Bourgeois, P. Huber*, Rec. Trav. Chim., 31, 30 (1912).
85. S, пат. США 2494240.
86. *H. Waldmann*, J. Prakt. Chem., 2, 126, 253 (1930).
87. *E. E. Ayling*, J. Chem. Soc., p. 254 (1929).
88. *V. Villiger*, Ber., 42, 3529 (1909).
89. *H. Brintzinger, H. Orth*, Monatsh. Chem., 85, 1017 (1954).
90. *G. Schroeter*, Ann. Chem., 426, 19 (1922).
91. S, пат. США 2852535.
92. BIOS, 1484, 33.
93. BIOS, 1484, 22; FBy, герм. пат. 161026.
94. IG, пат. США 1713576; BIOS, 1484, 35.
95. BIOS, 1484, 18.
96. FBy, пат. США 3436410.
97. FBy, пат. ФРГ 1199279.
98. *D. Craig*, J. Am. Chem. Soc., 57, 195 (1935); *W. J. Hickinbottom, G. H. Preston*, J. Chem. Soc., p. 1566 (1930); Phillips Petroleum Company, пат. США 2507755.
99. FBy, пат. ФРГ 1285646.
100. S, герм. пат. 631518.
101. S, пат. США 2731476.
102. *J. F. Vorris, D. Rubinstein*, J. Am. Chem. Soc., 61, 1166 (1939); *L. I. Smith, C. O. Guss*, ibid., 62, 2627 (1940).
103. *W. B. Dillingham, E. E. Reid*, J. Am. Chem. Soc., 60, 2606 (1938); *E. M. Marks, J. M. Almand, E. E. Reid*, J. Org. Chem., 9, 13 (1944).
104. *R. C. Fuson, I. Corse*, J. Am. Chem. Soc. 60, 2065 (1938); *W. T. Nauta, D. Mulder*, Rec. Trav. Chim., 58, 516 (1939).
105. S, пат. США 2736731.
106. ICI, англ. пат. 514770.
107. *J. Reilly, W. J. Hickinbottom*, J. Chem. Soc., 117, 133 (1920).
108. Gy, пат. США 2859221.
109. S, пат. США 2315788.
110. BIOS, 1484, 43.
111. *E. Bamberger, R. Müller*, Ber., 21, 850 (1888); *E. Bamberger, M. Kitzschelt*, ibid., 23, 876 (1890).
112. FBy, пат. ФРГ 1099669.
113. *C. V. Gheorghiu, B. Arwentiew*, J. Prakt. Chem., 2, 118, 297 (1928).
114. ICI, англ. пат. 564859.
115. *M. Tiffeneau, M. Porcher*, Bull. Soc. Chim. France, 4, 31, 331 (1922).
116. *J. D. Billimoria*, J. Chem. Soc., p. 1126 (1955); *R. Cornubert, G. Burraud, M. Cormier, M. Descharmes, H. G. Egger*, ibid., p. 404 (1955).
117. *C. Schöpf, E. Boettcher*, Ann. Chem., 448, 7 (1926).
118. BIOS, 1484, 59.
119. BIOS, 1484, 24.
120. BIOS, 1484, 19.
121. FBy, пат. ФРГ 1150652; франц. пат. 86220/1325176.
122. Gy, франц. пат. 1461074.
123. Gy, франц. пат. 1470511.
124. Gy, швейц. пат. 467835.
125. S, пат. США 3320021.
126. S, пат. США 3420856.
127. S, франц. пат. 1536591; 1470597; 1392211.
128. Gy, пат. США 3431285.
129. *N. L. Drake, P. Allen*, Org. Syn., 3, 17 (1923).
130. S, пат. ФРГ 1807746.

131. BIOS, 1484, 48.
132. BIOS, 1484, 49.
133. BIOS, 1493, 18.
134. BASF, франц. пат. 1273712; AGFA, герм. пат. 293100.
135. DuP, пат. США 2628963; 2753356.
136. BIOS, 1484, 38.
137. FBy, герм. пат. 288878.
138. BIOS, 1484, 6; *F. Ullmann, O. Elser*, Chem. Ber., 49, 2165 (1916).
139. BIOS, 1484, 31.
140. S, пат. США 2117569.
141. ICI, англ. пат. 430160.
142. S, пат. США 2580190.
143. *J. B. Niederl*, Ind. Eng. Chem., 30, 1269 (1938); *J. H. Simons, S. Archer*, J. Am. Chem. Soc., 62, 451 (1940).
144. *F. Ullmann, A. Conzetti*, Chem. Ber., 53, 835 (1920).
145. Crompton and Knowles Corp., франц. пат. 1478768; 1478769.
146. CIBA, пат. США 3174983.
147. BIOS, 1484, 5.
148. BIOS, 1484, 51.
149. Gy, пат. США 3431285.
150. BIOS, 1484, 46.
151. S, пат. США 1891317.
152. S, пат. США 1912301.
153. S, франц. пат. 1046856.
154. S, пат. США 2644821.
155. S, пат. США 2759939; 2759940.
156. ICI, пат. США 2778331; FBy, пат. США 1004107; IG, герм. пат. 633599.
157. *F. Ullmann*, герм. пат. 248998; *F. Ullmann, W. Minajeff*, Ann. Chem. 388, 217 (1912); *A. Schaarschmidt*, Ber., 48, 834 (1915).
158. FBy, пат. ФРГ 1257149; *F. Mayer, R. Heil*, Ber., 55, 2155 (1922).
159. S, пат. США 2733976.
160. FIAT, 1313, 11 216.
161. S, пат. США 2093355.
162. FBy, пат. ФРГ 889341.
163. FBy, пат. ФРГ 868325.

АНТРАХИНОНОВЫЕ КУБОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

К. Венкатараман и В. Н. Айер

Национальная химическая лаборатория, Пуна, Индия

Антрахиноновые кубовые красители, благодаря их выдающимся прочностным свойствам, до сих пор являются самым важным классом красителей для хлопка и целлюлозных волокон. Они сохраняют свои позиции, даже несмотря на увеличение производства активных красителей для хлопка, обладающих рядом преимуществ — высокой яркостью и простотой применения. Товарный объем кубовых красителей (почти все из которых антрахиноновые) в США в 1966 г. составил 57875000 долл. по сравнению с общим объемом всех красителей 331453000 долл. [1]. Судя по объему производства и патентным данным, наиболее важными группами антрахиноновых кубовых красителей в настоящее время являются галогенпроизводные индантрона, виолантрон и его производные, акридины типа CI Кубового зеленого 3 (CI 69500), получаемые путем циклизации продукта конденсации 3-бромбензантрона с 1-аминоантрахиноном, антрахинонкарбазолы и дибензопиренхиноны. Несмотря на их высокую стоимость, индантрон, бромированный виолантрон, изовиолантрон и некоторые другие антрахиноновые кубовые красители используются в отдельных случаях в качестве пигментов (см. гл. VI). Совершенно новая область, в которой нашли применение антрахиноновые кубовые красители, — создание смазок, стабильных при температурах до 350 °C и выше.

В настоящем обзоре нашли отражение успехи химии кубовых красителей после 1950 г.

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

Обсуждение усовершенствований известных методов производства промежуточных продуктов для антрахиноновых кубовых красителей не входит в задачи данной главы, здесь будут рассмотрены только некоторые новые промежуточные продукты, а также новые пути получения известных продуктов. В этом разделе речь пойдет лишь о сравнительно простых производных антрахинона;

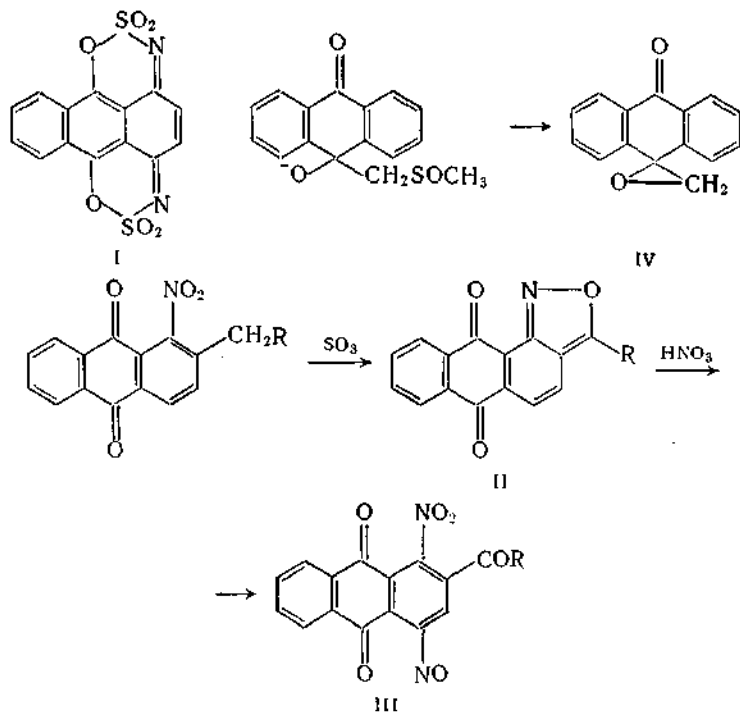
более сложные промежуточные продукты будут рассмотрены с соответствующими группами красителей [2].

Обзор по ацилированию производными ди- и поликарбоновых кислот содержит множество ссылок на реакцию конденсации с фталевым ангидридом и его хлорпроизводными, которая представляет интерес для синтезов антрахинона и других полициклических хиноновых производных [3].

2-Аминоантрахинон может быть получен с помощью серии реакций через продукт присоединения 1,4-нафтохинона и бутадиена [4]. 2,3,4-Трихлорантрахинон-1-карбоновая кислота, получающаяся с хорошим выходом из продукта присоединения 5,5-диалкокси-1,2,3,4-тетрахлорциклопентадиена и 1,4-нафтохинона хлорированием в органических растворителях при высокой температуре, используется для получения кубовых красителей, производных 1-аминоантрахинона [5]. Утверждение [6], что чистый 1-нитроантрахинон может быть получен с очень хорошим выходом посредством нитрования антрахинона 90%-ной азотной кислотой при комнатной температуре с последующей обработкой сульфитом натрия, не подтверждается. Детального изучения заслуживает прямое хлорирование антрахинона и некоторых его производных. Хлорирование антрахинона в олеуме дает 1,4,5,8-тетрахлорантрахинон [7]; ценным усовершенствованием процесса было бы достижение возможности остановки реакции на стадии α -хлорантрахинона или 1,5-, или 1,8-дихлорантрахинона. В этой связи представляет интерес хлорирование α -аминоантрахинона до 1-амино-5,8-дихлорантрахинона с 97%-ным выходом [8], а также превращение 1,4-диаминоантрахинона в 5,8-дихлорпроизводное посредством обработки олеумом с образованием 1,4-биссульфимидантрахинона (I), который далее хлорируют и гидролизуют [9]. Циклическое сульфонильное производное (I) используют также для получения других промежуточных продуктов [10]. Описаны методы получения фторантрахинонов, α -амино- β -фторантрахинонов и красителей из них [11]. 1-Амино-6,7-дихлорантрахинон, а также бромхлорпроизводное представляют собой простые, но чрезвычайно интересные промежуточные продукты, из которых можно получить сравнительно дешевые красители — производные 1-аминоантрахинона и 1,4-диаминоантрахинона [12]. Запатентован также 1-амино-6,7-дифторантрахинон [13].

1-Амино- и 1,4-диаминоантрахиноны, содержащие группы COOH, CHO, COCH₃ или COC₆H₅ в 2-положении, известны как ценные промежуточные продукты для кубовых и дисперсных красителей. Для их получения обрабатывают 1-нитро-2-метил-, этил- или бензилантрахинон олеумом; продуктом реакции является изоксазол (II). Гидролиз или кислотное восстановление соединения II дает 1-аминоантрахинон-2-карбоновую кислоту, альдегид или кетон; при обработке изоксазола (II) азотной кислотой образуется 1-нитро-4-нитрозосоединение (III), которое может быть

восстановлено до диамина [14]



4-Гидрокси-7,8-фталоилциннолин получается при действии азотистой кислоты на 2-ацетил-1-аминоантрахинон [15]. 1-Амино-2-галогенацетилантрахиноны могут быть получены галогенированием 1-амино-2-ацетилантрахинона в серной кислоте [16]. Нагревание 1-амино-2-бромацетилантрахинона в диметилсульфоксиде, который одновременно является растворителем и окислительным агентом, при 110°C в течение нескольких часов приводит к получению 6,7-фталоилизатина [17].

Описан ряд аминокантрахинонкарбоновых кислот, таких, как 1-аминоантрахинон-3-карбоновая кислота и 1,2-диаминоантрахинон-4-карбоновая кислота [18].

1,4-Диамино-2,3-дицианоантрахинон, который окрашивает полиакрилонитрил и полиэфирные волокна в прочный синий цвет, является в то же время ценным промежуточным продуктом для кубовых красителей. Один из методов его получения заключается в обработке 1,4-диаминоантрахинон-2-сульфокислоты или 2,3-дисульфокислоты водным раствором цианида натрия в присутствии окислителя [19]. Введение алкил- или арилсульфонильных групп — хорошо известный способ улучшения красящих и прочностных свойств азо- и других красителей. Этот же метод может быть ис-

пользован для влияния на ориентацию заместителей. Так, нитрование 2-метилсульфонилантрахинона дает смесь 5- и 8-нитропроизводных, при восстановлении которой гидросульфидом натрия образуется легко разделяемая смесь 1-амино-6-метилсульфонилантрахинона и 1-амино-7-меркаптоантрахинона [20]. Описано получение 1- и 2-антрахинонил-*n*-толилсульфона и его производных, применяющихся в качестве кубовых красителей и промежуточных продуктов для кубовых и азокрасителей [21]. Патентованы кубовые красители, содержащие аллилмеркапто- и аллилсульфонильные группы. С целью их получения *n*-меркаптобензойную кислоту конденсируют с аллилхлоридом, продукт нагревают с хлористым тионилем и образующийся *n*-аллилтиобензонилхлорид используют для ацилирования аминокантрахинонов. Аллилхлорид может быть также непосредственно введен в реакцию конденсации с кубовым красителем, например 4,10-димеркаптоантрахиноном [22].

Антранол-10-альдегиды — ценные промежуточные продукты для получения ацидиантронов — образуются при пропускании воздуха через растворы не содержащих аминогрупп производных антрахинона в диметилсульфоксиде в присутствии щелочи [23]. Реакция протекает через соединение IV, представляющее собой результат взаимодействия аниона диметилсульфоксида с одной из карбонильных групп.

Борфториды 1-антрахинонилдазона, содержащие галоген, нитрогруппу и другие заместители в 4-положении, могут быть использованы для получения 1-арилантрахинонов по реакции Гомберга — Бахмана — Хейя. 2-Аридантрахиноны с подходящими заместителями применяются в качестве дисперсных красителей; из 1-арилантрахинонов можно получить кубовые красители [24].

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И РЕАКЦИИ

ХРОМАТОГРАФИЯ И МЕТОДЫ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ

При производстве многих кубовых красителей наблюдение за ходом реакции может быть осуществлено с помощью бумажной хроматографии (БХ) или тонкослойной хроматографии (ТСХ). Применение хроматографических методов приобретает особое значение в случае таких реакций, как галогенирование, метилирование 16, 17-дигидроксиантрахинона и циклизация (антримидов до карбазолов, диацетилгидразидов до оксадиазолов и т. д.). Использование хроматографии облегчает выделение вещества в чистом состоянии.

В настоящее время классические методы определения структуры могут быть успешно дополнены или даже почти полностью заменены ЯМР и масс-спектральными методами анализа. Цветные

реакции, безусловно, очень полезны для идентификации [25], но они должны быть дополнены спектральными данными. Ультрафиолетовый и видимый спектры могут быть сняты в а) органическом растворителе, б) концентрированной серной кислоте и в) водном растворе щелочи в виде лейкопроизводного, стабилизированном добавлением спиртов или аминов. При интерпретации спектров поглощения необходимо учитывать ряд факторов, например образование истинных растворов, стабильность красителя в серной кислоте и условия восстановления, зависимость длины волны и интенсивности поглощения от концентрации раствора в серной кислоте.

Ценная информация о строении красителей может быть получена с помощью инфракрасных спектров [26]. В работе Дьюри с сотрудниками [27] приведены ИК-спектры виолантрона, изовиолантрона, пирантрона, флавантрона и дибромантантрона, однако существует необходимость в публикации спектральных данных по более широкому кругу хиноновых кубовых красителей.

Выделение основного компонента из выпускной формы кубового красителя включает в себя очистку от промежуточных и побочных продуктов, других кубовых красителей и разбавителей, добавляемых для стандартизации оттенка, а также диспергаторов. Кубовые красители высокой степени дисперсности с одинаковыми по размерам частицами, выпускаемые под названиями «ликвид», «микрофайн», «микродисперс», «ультрадисперс» и «коллоид», используются для непрерывного крашения (например, плюсовочно-запарной процесс) и для крашения в паковках [28]. С целью регенерации красителя выпускную форму подвергают кубованию в условиях, исключающих перевосстановление, дегалогенирование и гидролиз амидных групп, фильтрованию и окислению воздухом. Исключением является нитровиолантрон, который выделяется в виде соответствующего амина после щелочного восстановления. Вследствие слабой растворимости антрахиноновых кубовых красителей в органических растворителях, хроматографическое разделение их проводят при высоких (100—150 °C) температурах с использованием таких растворителей, как *o*-дихлорбензол, 1,2,4-трихлорбензол, расплавленный нафталин, фенол, крезолы, диметилсульфоксид и диметилформамид. Простейшие приборы для хроматографического разделения содержат набор колонок с различными диаметрами и позволяют работать с количествами адсорбента от 5 до 100 г [29]. В качестве адсорбента чаще всего используется окись алюминия.

Щелочные растворы лейкоформ кубовых красителей непригодны для бумажной хроматографии. Причина этого кроется в быстром окислении лейкопроизводных с образованием нерастворимых хинонов, а также в связывании щелочи целлюлозой, в результате чего наблюдается постепенное понижение pH по мере продвижения фронта. Однако при замене гидроокиси натрия на

тетраэтиленпентамин $[\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]$ восстановление дитионитом натрия приводит к образованию чистого и весьма стабильного куба, хроматографирование которого может быть проведено на бумаге, в тонком слое или на колонне с порошком целлюлозы [30].

Хотя одновременное восстановление хинонов цинком в щелочной среде и метилирование лейкосоединений метил-*p*-толуолсульфонатом известно давно [31], этот метод не получил применения для выделения антрахиноновых кубовых красителей в чистом виде. Превращение кубовых красителей в метиловые эфиры или ацетаты лейкоформ значительно повышает их растворимость в бензоле и других растворителях, что позволяет применять к ним методы ТСХ и препаративной хроматографии. Метиловые эфиры и ацетаты лейкосоединений могут быть перекристаллизованы из обычных органических растворителей, а некоторые из них имеют достаточную растворимость в тетраметилмочевине для снятия ЯМР-спектров [32] и достаточную для масс-спектров летучесть. В ряде случаев приходится получать аллиловые, бензиловые, трифенилметиловые и триметилсилиловые эфиры и алкилкарбонаты лейкосоединений. Для антрахинона и некоторых антрахиноновых кубовых красителей такие производные уже синтезированы [33]; исследования в этом направлении продолжаются. Основной метод получения метилированных лейкосоединений заключается в восстановлении кубового красителя дитионитом натрия в водном растворе гидроокиси натрия при подходящей температуре и энергичном встряхивании раствора с 6 моль диметилацетата до выпадения продукта в осадок. Во втором способе рассчитанное количество водорода пропускается в суспензию хинона в смеси диметилацетамида и триэтиламина в присутствии катализатора Адамса. После отделения от катализатора смесь обрабатывается гидроокисью натрия и диметилсульфатом. Исходный кубовый краситель может быть легко регенерирован растворением лейкоэфира в концентрированной серной кислоте и осаждением красителя водой.

Многие из натриевых солей серноокислых эфиров лейкосоединений, применяющиеся в качестве промышленных продуктов (С1 Водорастворимые кубовые красители) или легко получающиеся из кубовых красителей, растворимы в диметилацетамиде и, конечно, в окиси дейтерия. Такие растворы пригодны для снятия ЯМР-спектров, однако, вследствие трудностей очистки лейкосульфатов и получения их в кристаллическом виде, до сих пор лишь для сравнительно небольшого их числа получены безупречные спектры. Лейкосульфаты индигондных и антрахиноновых кубовых красителей могут быть отделены друг от друга с помощью ТСХ на силикагеле с применением двух систем растворителей: диметилформамид — изопропиловый спирт — вода (1:8:1) и диметилформамид — этиловый — изоамиловый спирт (1:1:8) [34].

Физические методы установления структуры имеют особое значение для полициклических хиноновых кубовых красителей вследствие их высокой стабильности и вытекающих из этого трудностей при выделении и идентификации продуктов их химической деструкции. Гидролиз ароиламидогрупп, деструкция наружных колец (например, окисление индантрона до 2,3-дигидрокси-5,6-фталонилхиноксалина и виолантрона до 2,2'-биантрахинонил-1,1'-дикарбоновой кислоты) [35, с. 1071, 1081, 1107] и жесткое щелочное плавление (например, расщепление 3,4-фталонлакридона до акридон-3-карбоновой кислоты [36] и пиразолантрона до 3-о-карбоксофенилиндазола) [37] — таков небольшой выбор реакций, которые могут быть использованы для разрушения молекул кубовых красителей.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ХИНОНОВ

Дибензопиренхиноны, пирантрон, флавантрон, ацедиантрон, виолантрон и изовиолантрон образуют ценные красители при галогенировании или введении других заместителей. Однако положение заместителей часто остается невыясненным; экспериментальные приемы, с помощью которых может быть решен этот вопрос, упомянуты выше. Холф и Швайцер [38] применили известный метод для квантовохимического расчета полициклических хинонов. Для простых хинонов наблюдается превосходное согласование экспериментальных данных с вычисленными значениями реакционной способности. Экспериментальные результаты, полученные для более сложных хинонов, например дибензопиренхинонов, пирантрона и виолантрона, весьма противоречивы и слабо согласуются с расчетными величинами.

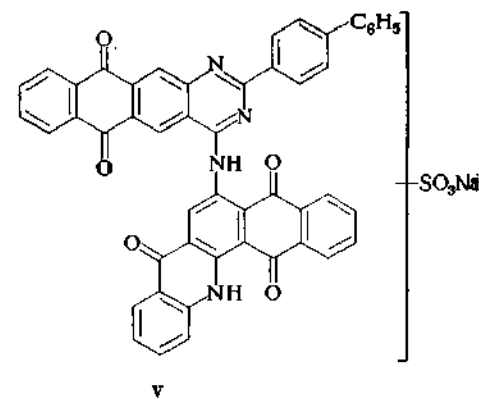
НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

Электрофильное замещение, особенно галогенирование, чаще всего применяется для модификации окрасок или улучшения прочностных свойств кубовых красителей как индигоидного, так и антрахинонового ряда. Несомненно также значение нуклеофильного замещения, имеющего место, например, при щелочном плавлении производных антрахинона. Нуклеофильное замещение бензантрона изучалось Перкинсом и Спенсером [39], а также Брэдли и Робинсоном [40]. Действие гидроокиси калия (с окислителями), анилида натрия и подобных веществ на пиразолантроны, антантроны, пирантрон и другие полициклические хиноны исследовалось Брэдли с сотрудниками [41]. Так, было найдено, что при действии гидроокиси калия на 3-бензоил-, 3-*m*-нитробензоил- и 3- α -нафтоилбензантрон имеют место три конкурирующие реакции: гидролиз ацильных групп, циклизация до соответствующих дибензопиренхинонов и нуклеофильное гидроксильное замещение [42].

Введение цианогруппы в пиридантрон, фталонлакридон, дибензопиренхинон, антантрон и другие полициклические хиноны может быть осуществлено действием цианистого калия в этиленгликоле или другом инертном растворителе с последующим окислением гипохлоритом или бихроматом [43].

ВВЕДЕНИЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ ГРУПП

Значительным успехом в химии красителей, описанным в патентах фирмы СІВА, явилось введение в молекулы кубовых красителей гидрофильных групп. Получающиеся в результате красители легче кубуются и обладают повышенной эгализирующей способностью и пенетрацией. Такого рода модификации могут подвергаться антрахиноновые кубовые красители всех типов. Один из методов заключается во введении одной или нескольких сульфогрупп на определенное число молей кубового красителя [44] — процесс, известный для некоторых старых красителей, например СІ Кубового синего 12 (СІ 69840 Индантреновый ярко-синий 3G), содержащего помимо индантрона значительное количество его моносulfоокислоты. Введение сульфогруппы может быть осуществлено не только прямым сульфированием, но также посредством обработки исходного амина *n*-сульфобензоилхлоридом или дихлорангидридом *n*-сульфобензойной кислоты. В последнем случае образующийся в результате конденсации сульфонилхлорид далее гидролизуют до sulfоокислоты [45]. Примером другого подхода может служить конденсация изофталонилхлорида с 1 моль 1-амино-5-бензоиламиноантрахинона и 1 моль 1-аминоантрахинон-5-sulfоокислоты [46]. В одном из патентов упомянут ряд красителей, содержащих в молекуле по крайней мере одну устойчивую при кубовании сульфо- или карбоксигруппу. Так, образец V окрашивает хлопок в очень прочный зеленый цвет [47]



Среди других методов придания кубовым красителям гидрофильности можно упомянуть введение спиртовых групп с

последующим их сульфатированием, конденсацию аминоантрахинонов с хлористым циануром и далее с ариламиносulfоокислотой, образование солей Бунте ($\text{Cr-S-SO}_3\text{Na}$) [44]. Для этой же цели предложено фосфорилирование [48]. Иногда введение групп, сообщающих красителям гидрофильность, дополняется добавлением диспергаторов [49]. Однако несмотря на большое число патентов, прикладное значение рассмотренного метода невелико.

ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ

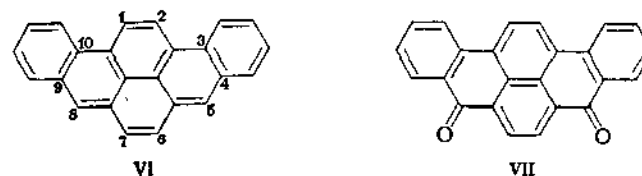
Подобно превращению фталоцианина меди в основные красители (например, Алциановый синий 8GX, CI Проникающий синий 1, CI 74240) реакции хлорметилирования и образования четвертичных солей с алкилтиомочевинами, третиламином и другие могут быть применены к антрахиноновым кубовым красителям [35, с. 1302]. Изучению этого процесса и обсуждению красильных свойств образующихся продуктов посвящены работы Наказава [50]. Запатентовано применение хлорметильных производных непосредственно в качестве кубовых красителей [51]. Хлор в процессе кубования отщепляется, поэтому процесс по существу сводится к С-метилированию. Так, в Индантеновый темно-синий R (CI Кубовый синий 25) можно ввести две метильные группы; продукт образует более прочные выкраски [52].

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ХИНОНОВ ДО УГЛЕВОДОРОДОВ

Канцерогенные и другие физиологические свойства, химическая активность, электронная структура и спектры поглощения ароматических полициклических углеводов и их гетероциклических аналогов представляют значительный интерес. Даже однократное употребление в пищу белыми крысами одного из ароматических углеводов вызывает у них опухоли молочных желез [53]. Простота получения опухолей дает возможность исследовать влияние структурных факторов на канцерогенную активность веществ. Двухтомная фундаментальная монография Клара, посвященная полициклическим углеводам, содержит исчерпывающий обзор их номенклатуры, физических, химических и канцерогенных свойств, а также методов их получения [54]. В нее вошли недавние работы Цандера, Цинке и других авторов по полициклическим хинонам.

Поскольку многие полициклические хиноны либо используются в качестве антрахиноновых кубовых красителей, либо легко получают с помощью известных химических реакций, полезно иметь набор методов их восстановления до соответствующих углеводов. В числе таких методов можно назвать восстановление серно-кислых эфиров лейкосоединений никелем Ренея [55], видоизменен-

ный метод восстановления Меервейна — Пондорфа [56] и восстановление с помощью циклогексил-*n*-толуолсульфоната [57]. Антрахинон и некоторые его производные восстанавливаются до соответствующих производных антрацена при длительном кипячении с боргидридом натрия в диглиме. Другой метод, имеющий, однако, некоторые ограничения, состоит в действии боргидрида натрия в присутствии фторида бора или хлористого алюминия [58]. Так, 3,4,9,10-дбензопирен (VI), один из наиболее сильных канцерогенов, может быть легко получен из применяемого в промышленно-сти 5,8-хинона (VII) несколькими методами [59]



КУБОВАНИЕ И КРАШЕНИЕ

При воздействии щелочного дитионита на антрахиноновые кубовые красители существенную роль играет ион-радикал $\text{SO}_3^{\cdot-}$. Первая стадия состоит в присоединении дитионита к карбонильному углероду, далее продукт быстро распадается с образованием лейкосоединения и сульфита [60]. Найдено [61], что кубовые красители холодного крашения полностью растворяются в щелочном растворе дитионита при pH 12, 50, а красители теплого и горячего (нормального) крашения — при pH 14. Введение электроотрицательных групп и усложнение структуры красителей приводит к понижению значения pH, необходимого для полного растворения.

Мейбеком [62] получены данные по светопрочности, лейкопотенциалам, субстантивности к целлюлозе, $\lambda_{\text{макс}}$ и $\epsilon_{\text{макс}}$ в растворе и на волокне и сенсбилизации к фотораспаду для 16 кубовых красителей. Мюллер [63] предпринял попытку корреляции строения антрахиноновых и индигоидных кубовых красителей с их поведением в растворах и красящими свойствами. Секндо и Мацуи [64] изучили кинетику крашения целлюлозы кубовыми красителями. Оказалось, что при различных значениях pH моновалентные соли лейкоформ некоторых кубовых красителей обладают большей субстантивностью к хлопку, чем дивалентные соли или свободные кислоты [65]. Ограничения ранних количественных теорий субстантивности кубовых и прямых красителей обсуждены в работе Вегмана [66].

Ряд патентов посвящен модификации щелочно-дитионитного метода восстановления кубовых красителей, замене его другими методами и применению их в крашении и в текстильной печати [67—69]. В качестве ценных восстановителей рекомендованы

комплексы железа (например, с триэтаноламином) [70]. Смесь дитионита натрия с производными алкансульфиновых кислот, например $N(CH_2CH_2SO_2Na)_3$, является весьма эффективным и экономичным восстановительным агентом для кубовых и сернистых красителей [71]. При добавлении в пасту для печатания окислительно-восстановительного катализатора (хелатный комплекс переходного металла) требуемое количество восстановителя и время запаривания сокращается на 30% [72]. Добавление 0,01 г/л 1,5-диаминоантрахинон-2-сульфокислоты в качестве ускорителя кубования значительно улучшает окраску [73]. Диокситиомочевина (С1 Восстановитель 11, Маюфаст НН) может быть использована как восстановитель для кубовых красителей, особенно при вытравной печати по ацетату целлюлозы, триацетатному шелку и шерсти, поскольку она стабильна в кислой среде [74].

Одна часть боргидрида натрия может заменить несколько сотен частей дитионита; вероятно, роль первого при этом состоит в защите дитионита от окисления [75]. Использование тетрационата натрия-никеля в качестве инициатора позволяет полностью заменить дитионит боргидридом натрия, что уже нашло применение в промышленности [76]. Добавление лейкохинизарина сокращает время восстановления [77]. Один из методов крашения кубовыми красителями заключается в пропитке ткани красителем и раствором бисульфита натрия, а затем раствором гидроокиси натрия и боргидрида натрия. Применение кислого раствора дитионита и «аминборанов», например *N*-метилморфолинборана, дает возможность успешно окрашивать кубовыми красителями шерсть, шелк и синтетические волокна. Такой куб стоек в течение длительного времени [78]. В литературе [79] имеются указания, что боргидрид натрия при некоторых условиях является более слабым восстановителем для кубовых красителей по сравнению с дитионитом. Обсуждение противоречивых данных о действии боргидрида натрия как частичного заменителя дитионита в кубовом крашении содержится в публикации [80]. Изучено поведение боргидрида натрия в кубовых растворах различных красителей с помощью окислительно-восстановительного титрования. Получены ценные данные о стабильности восстановительных систем, лейкопотенциалах красителей и общей устойчивости красильных ванн. Найдено, что боргидрид натрия не повышает устойчивость кубового раствора к окислению. В больших количествах он оказывает неблагоприятное действие. Таким образом, результаты указывают на невозможность частичной или полной замены дитионита боргидридом в широкой практике.

В ряде патентов [81] описаны методы получения кубовых кислот высокой степени дисперсности.

Японский патент защищает способ получения «мезодихлорсоединений из семилейкосоединений» кубовых красителей, содержащих более одного антрахинового ядра, путем обработки семи-

лейкосоединений пятихлористым фосфором. Однако из приведенного реферата не ясны преимущества предлагаемой реакции и устойчивость атомов хлора при крашении [82].

Полипропилен может быть окрашен кубовыми красителями, если их применять в виде кубовых кислот с размером частиц не более 3 мкм, окисление проводят после термофиксации [83].

Анодированный алюминий окрашивают раствором кубового красителя в 98% серной кислоте с последующей обработкой водой или водяным паром [84].

ПОВЕДЕНИЕ НА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

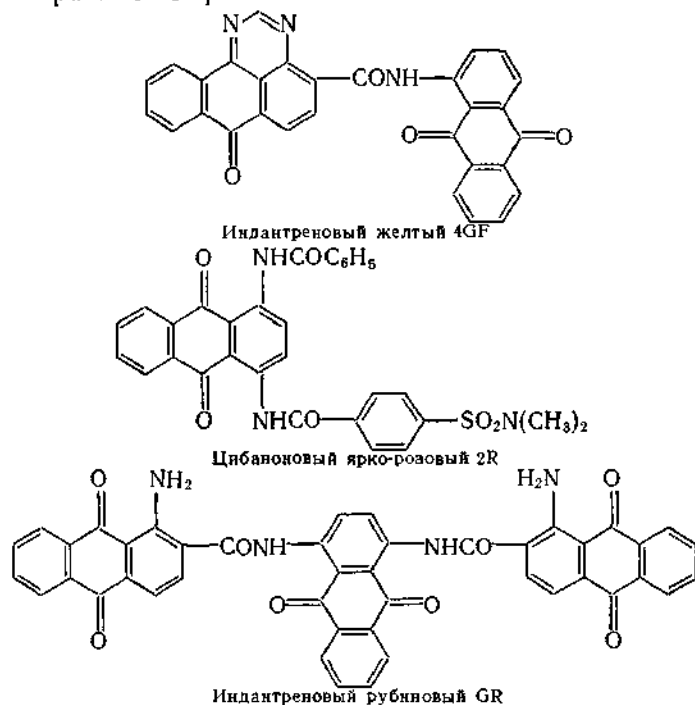
Хлопок или вискозу после окраски кубовыми красителями обычно подвергают окончательной обработке мыльным раствором [35, с. 1000]. Хотя она повышает прочность к стирке, но вызывает изменение оттенка многих кубовых красителей, возможно, в результате агрегации и изменения кристаллической формы. Подробно вопросы окончательной обработки при кубовом крашении рассмотрены в книге Голомба [85]. Сравнение рентгеновских снимков различных образцов 10 антрахиновых кубовых красителей показало, что полиморфизм является обычным явлением [86]. Вегман [87] составил обзор литературы по изменению оттенков кубовых красителей в процессе мыловки. Он представил интересные данные, подтвержденные цветными фотографиями, о действии мыльной обработки (до и после сушки) на оттенки хлопка, окрашенного различными 1,4-бис(бензамидо)антрахинонами, в которых бензоильные группы содержат в качестве заместителей Cl , $SO_2N(CH_3)_2$ и $SO_2N(CH_2CH_3)_2$. Структурные изменения в молекулах (главным образом, фототропные сдвиги, образование водородных связей, изменения в относительном вкладе резонансных структур) при взаимодействии с растворителем или субстратом хорошо изучены, они могут являться причиной изменений окраски некоторых красителей. Однако рабочие гипотезы Вегмана о новом типе изомерии — контактной изомерии не имеют серьезных доказательств.

О фотохимии антрахиновых кубовых красителей см. [88]. Гипотеза Кунца [35, с. 1423], утверждавшего, что кубовые красители, обладающие основным характером благодаря присутствию пиридинового или пиримидинового колец, не ослабляют целлюлозу под действием света, справедлива лишь в ограниченном числе случаев. В этой связи было проведено изучение производных 1-азаантрахинона, однако среди них не были найдены красители с повышенной светостойкостью [89].

Как показали предварительные исследования [90], 2,3,6,7-добензопирен-1,8-хинон, пирантрон и виолантрон защищают хлопок и смеси хлопка с полиэфирами от разрушающего действия гамма-излучения.

ПРОИЗВОДНЫЕ АНТРАХИНОНА АЦИЛАМИДОАНТРАХИНОНЫ

Цибаноновый желтый 2GW (CI Кубовый желтый 23, CI 65420) и изомерный ему CI Кубовый желтый 13 (CI 65425) [35, с. 1013] образуются при конденсации 1-амино-5-бензамидоантрахинона с изофталойлхлоридом и, соответственно, терефталойлхлоридом. Условия синтеза CI Кубового желтого 13 описаны в нескольких патентах [91]. Для получения Индантренового желтого 4GF (CI Кубовый желтый 20, CI 68420) используется гетероциклическая карбоновая кислота. Его аналог из 1-амино-4-метоксиантрахинона представляет собой ценный оранжевый пигмент для окраски пластиков и цемента [92]. Цибаноновый ярко-розовый 2R (CI Кубовый красный 44) обладает очень чистым розовым оттенком [93]. Индантреновый рубиновый GR (CI Кубовый красный 21, CI 61670) дает тусклые синевато-красные выкраски

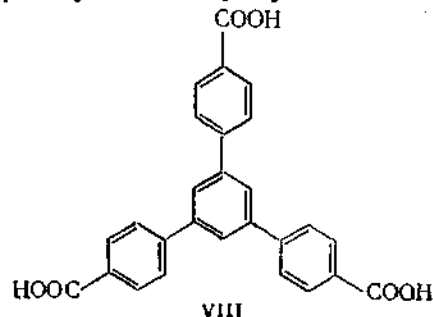


Введение метильной группы в 1-ациламиноантрахиноны приводит к понижению красящей силы и к батохромному или гипсохромному сдвигу $\lambda_{\text{макс}}$ в зависимости от положения заместителя в 4- или 2-позициях [94]. В отличие от амидов из 1-аминоантрахинонов и антрахинон-2-карбоновых кислот, являющихся ценными кубовыми красителями, амиды из антрахинон-1-карбоновых кислот отличаются плохой субстантивностью, возможно, вследствие

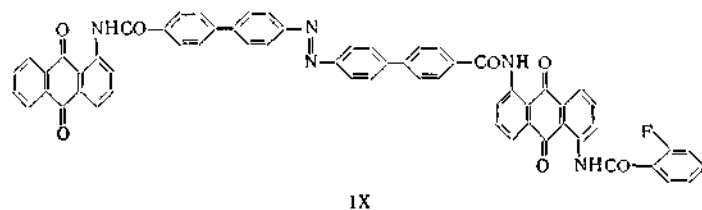
непланарной структуры [95]. Изучено влияние заместителей в ацильных группах 1-бензамидо- и 1,4-, 1,5- и 1,8-бис(бензамидо)антрахинонов на кубовые и красящие свойства, светопрочность на хлопке и на видимые и ИК-спектры [96]. С целью изучения красящих и прочностных свойств антрахинониламидов было синтезировано с помощью усовершенствованных методов несколько феназинкарбоновых кислот [97]. Некоторые из них дали хорошие выкраски по хлопку, однако их устойчивость к соде при кипении оказалась лишь умеренной. Получено большое число ациламиноантрахинонов из 1-амино-4-ариламино- и 4-арилмеркаптоантрахинонов и таких дикарбоновых кислот, как фуран-2,5-дикарбоновая [98]. Фенилизоцианат и изотиоцианат гладко взаимодействуют при 100°C с аминокантрахинонами в присутствии хлористого алюминия с образованием соответствующих производных мочевины и тиомочевины. Из 1-аминоантрахинона, 1,4-, 1,5- и 2,6-диаминоантрахинонов образуются при этом желтые, оранжевые и красно-фиолетовые кубовые красители, обладающие хорошей устойчивостью к действию света и хлора [99].

Ациламиноантрахиноны, вследствие легкости их синтеза, являются объектом множества патентов. Они могут быть получены в одном аппарате в достаточно чистом виде при взаимодействии продукта конденсации аминокантрахинона с хлористым тионилем в инертном растворителе типа *o*-дихлорбензола с моно- или дикарбоновой кислотой и пиридином ($A-NH_2 + SOCl_2 \rightarrow A-N=SO$; $A-N=SO + ArCOOH \rightarrow A-NHCOAr + SO_2$) [100].

Основной недостаток ациламиноантрахинонов — их низкая субстантивность; ведутся работы по его устранению. Повышенной субстантивностью обладает очень яркий золотисто-желтый краситель, получающийся при конденсации 2 моль 1-аминоантрахинона с 1 моль стильбен-4,4'-дикарбоновой кислоты [101]. Использование кислоты VIII для ацилирования 3 моль 1-аминоантрахинона или другого способного кубоваться амина, например производного акридона (XLIX) или 16-аминовиолантрона, приводит к получению кубовых красителей горячего крашения от зеленовато-желтого до синего и зеленовато-синего цветов, обладающих превосходными прочностными характеристиками [102]



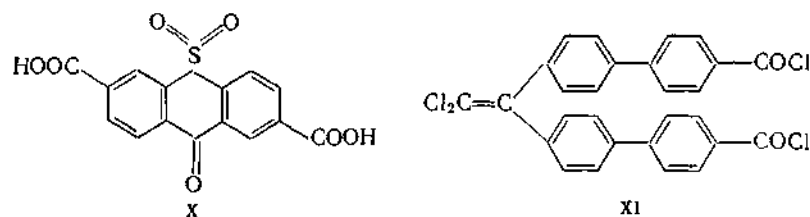
Потребность в ярких желтых и зеленовато-желтых кубовых красителях с максимальной светопрочностью нашла отражение в большом числе патентов. Продукт конденсации 1-аминоантрахинона с 5-фторизофталевой кислотой представляет собой прочный лимонно-желтый краситель [103]; вообще фтор фигурирует во многих патентах по ациламиноантрахинонам [104]. Конденсация 2 моль 1-амино-5-(2'-фтор-5'-хлор) бензамидоантрахинона с азобензол-3,3'-дикарбоновой кислотой дает яркий желтый краситель [105]. Амин, получающийся конденсацией 1-нитро-2-метилантрахинон-3-карбоновой кислоты с 1-аминоантрахиноном и последующим восстановлением, окрашивает хлопок в оранжевый цвет. Бензоилирование его дает яркий зеленовато-желтый краситель [106]. Ацилирование 1-амино-5-бензамидоантрахинона флуоренон-2-карбоновой кислотой приводит к получению яркого золотисто-желтого красителя [107]. В литературе описан ряд производных азобензола [105, 108]; к ним относится CI Кубовый желтый 10 (CI 65430). Важным промежуточным продуктом для получения ярких желтых светопрочных красителей является азобифенил-4,4'-дикарбоновая кислота. Краситель IX образует на хлопке зеленовато-желтые выкраски, устойчивые к действию света и хлора [108]



IX

Продукт конденсации тиофен-2,5-дикарбоновой кислоты с 1-аминоантрахиноном окрашивает хлопок в очень прочный зеленовато-желтый цвет, он также дает прочную окраску поливинилхлорида и эмалей для печей [109]. Прочные желтые красители образуются при конденсации тиантрендикарбоновой кислоты (упомянутой в нескольких ранних патентах) с 1-амино-5-(2'-фтор-4'-хлор) бензамидоантрахиноном [110]. Конденсация тиоксантосульфон-3,7-дикарбоновой кислоты (X), образующейся при нагревании дифенилсульфон-2,5,4-трикарбоновой кислоты и олеума, с 1-амино-5-бензамидоантрахиноном дает прочный желтый краситель для хлопка [111]. Зеленовато-желтый краситель может быть получен из 1,5-диаминоантрахинона и 1 моль хиолин-8-карбоновой кислоты и 0,5 моль терефталевой кислоты или 1 моль пиримидантрон-3-карбоновой кислоты [112]. При конденсации пиримидантрон-3-карбоновой кислоты с 1-амино-3-хлорантрахиноном образуется желтый краситель [113]. Обработка 1-аминоантрахинона избытком фталоилхлорида дает флуоресцирующий яркий зеленовато-желтый про-

дукт, пригодный для окраски полимеров в массе [114]



XI

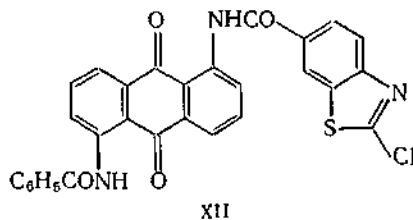
Изотиазолантрон-3-карбонилхлорид дает желтый краситель с 1-амино-6,7-дихлорантрахиноном и красно-оранжевый с 1-амино-4-метоксиантрахиноном; оба красителя используются для окраски поливинилхлорида [115]. Красновато-желтый краситель, полученный из 2 моль 1-амино-6,7-дихлорантрахинона и 1 моль XI, обладает превосходными прочностными свойствами [116]. В красновато-оранжевый цвет окрашивает хлопок амид из 1,2-фталоилпирроколин-3-карбоновой кислоты и 1-амино-4-бензамидоантрахинона [117]. Антрапиридон-4-карбоновая кислота дает желто-зеленый краситель с α -аминоантрахиноном; 1-амино-4-бензамидоантрахинон образует с ней красновато-коричневый продукт [118]. В результате конденсации 4-аминоантрахинон-2-карбоновой кислоты с 1-амино-5-арилмеркаптоантрахинонами получают красные красители с хорошей устойчивостью к свету и мокрым обработкам [119]. Хорошей эгализирующей способностью и светопрочностью обладает красный краситель из 1-амино-4-хлорантрахинон-2-карбоновой кислоты [120].

В нескольких патентах описано получение бензамидоантрахинонов, в которых одно или несколько бензольных колец содержат SO_2NR_2 -группы (включая сульфонилморфолидные) [121], алкил- и арилсульфонильные группы или сульфоновые и сульфонамидные группы вместе [122]. Эквимолекулярная смесь 1,4-бис(бензамидо)антрахинона и 1-бензамидо-4-(*n*-диметилсульфамойл)бензамидоантрахинона окрашивает вискозу в прочный фиолетовый цвет, тогда как первый из них дает тусклые красно-оранжевые, а второй — ярко-красные выкраски [123].

1,4-Диамино-2-бензоилантрахинон может быть легко проацилирован в 4-положение; *n*-хлорбензойное производное моноацилированного продукта окрашивает хлопок в красновато-синий цвет [124]. *N*-Ароильные производные 1,5-диамино-4,8-дигидроксиантрахинона хорошо известны в качестве промышленных красителей [35, с. 1015—1017]; CI Кубовый фиолетовый 15 (CI 63355) представляет собой дибензоильное производное. Описано получение его аналога, содержащего бром в *para*-положении [125]. Диаминоантрахиноны могут быть введены в реакцию конденсации сперва

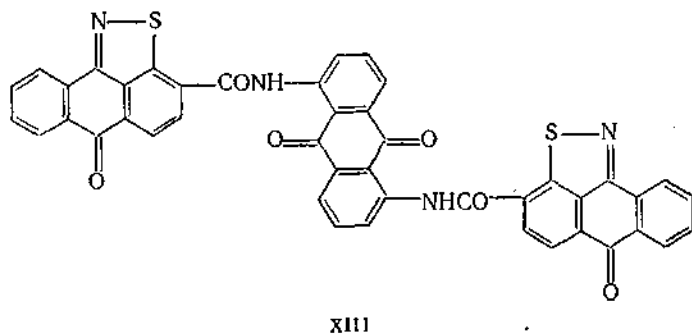
с эфирами 2,5-дибромтерефталевой кислоты и далее с хлорангидридами других кислот или с хлористым циануром [126].

При введении *п*-гидроксиметильной группы в бензамидоантрахинон получают красители, пригодные для печати. Так, 1-*п*-гидроксиметилбензамидо-5-бензамидоантрахинон дает при печати прочные, чистые золотисто-желтые тона [127]. Желтый кубовый краситель XII, содержащий активный атом хлора, относится к типу



красителей, для которых характерна высокая устойчивость к сухой чистке и миграции [128]. В качестве другого примера можно привести красители, получающиеся при ацилировании свободных аминогрупп в α -аминоантрахинонах дихлорангидридом *п*-сульфобензойной кислоты в таких условиях, при которых образуются бензамиды со свободной SO_2Cl -группой [129].

1-Метакриламидоантрахинон и подобные ему мономеры могут быть полимеризованы *in situ* с целью окрашивания пластиков в цвета от желтого до красного [130]. Соединение XIII на хлопке в качестве кубового красителя имеет светопрочность 5—6; в качестве пигмента оно обладает светопрочностью 7—8, высокой интенсивностью окраски и хорошей устойчивостью к пластификаторам и растворителям [131]



Пигменты с очень высокой светопрочностью получают при конденсации 2 моль 1-амино-4-*п*-хлорбензамидоантрахинона с 1 моль азобензол- или азоксибензол-4,4'-дикарбоновой кислоты [132].

ПРОИЗВОДНЫЕ ХЛОРИСТОГО ЦИАУРА И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цибаноновый оранжевый 6R, Красный G и Красный 4B — три промышленных красителя, образующихся при конденсации 1-аминоантрахинона и его производных с хлористым циануром [35, с. 1020]. Цибаноновый оранжевый 6R (CI Кубовый оранжевый 18, CI 65705) представляет собой продукт конденсации 1 моль хлористого цианура с 2 моль 1-амино-4-метоксиантрахинона, структура Красного G (CI Кубовый красный 28, CI 65710) подтверждена, а Красный 4B (CI Кубовый красный 24) не имеет номера в CI.

Для приведенных ниже цибаноновых красителей указаны амины, вступающие в реакцию конденсации с 1 моль хлористого цианура [133, 134]:

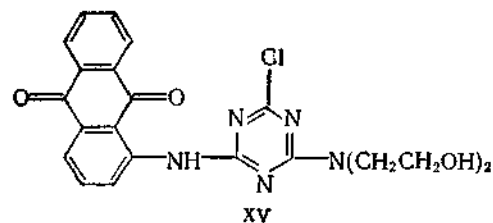
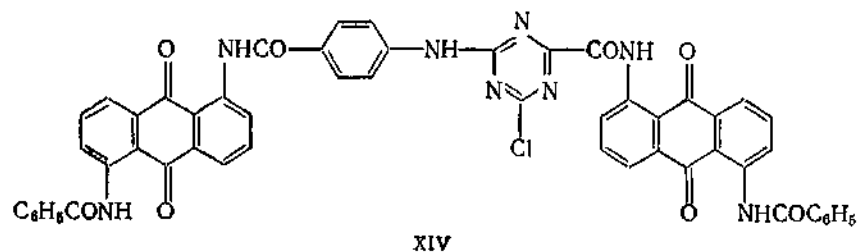
Желтый 2GR	2 моль 1-аминоантрахинона + 1 моль анилина
Оранжевый RN	1 моль 1-аминоантрахинона + 1 моль 1,5-диаминоантрахинона
Оранжевый 2R	1,5 моль 1-аминоантрахинона + 0,5 моль 1,8-диаминоантрахинона
Оранжевый 3R	2 моль 1,4-диаминоантрахинона
Оранжевый 6R	1 моль 1-аминоантрахинона + 1 моль 1-амино-4-метоксиантрахинона
Красный B	2 моль 1-амино-4-бензамидоантрахинона + 1 моль 2-амино-4-метоксиантрахинона
Красный 4B	3 моль 1-амино-4-метоксиантрахинона
Красный G	2 моль 1-амино-4-метоксиантрахинона + 1 моль анилина
Красный 3G	1 моль 1-амино-4-бензамидоантрахинона + 1 моль 1-амино-4-метоксиантрахинона

Большие количества хлористого цианура используются в настоящее время в производстве сравнительно дешевых активных красителей и оптических отбеливателей. Возможно, поэтому в патентной литературе наблюдается возобновление интереса к кубовым красителям на основе *симм*-триамина. Так, желтый кубовый краситель с очень хорошими прочностными свойствами образуется при конденсации хлористого цианура с 2 моль 6-хлор-1-аминоантрахинона; замещение третьего атома хлора в хлористом циануре на NH_2 или NHCH_2CH_3 дает золотисто-желтый краситель [135]. Зеленовато-желтый краситель может быть получен при конденсации 2 моль 2-амино-3-хлорантрахинона и 1 моль 2-амино- или меркаптобензотиазола или бензимидазола с хлористым циануром [135a].

Примерами других промежуточных продуктов могут также служить 1-амино-6- и 7-метоксиантрахинон [136], 1,4-диамино-2-ароилантрахиноны (для синих красителей) [137], аминоацедиантроны [138] и *N,N'*-дифенилперилен-3,4,9,10-тетракарбоксихидримид, в котором фенильные кольца содержат аминогруппы [139]. Замещение третьего атома хлора на алкоксильную группу приводит к улучшению красящих свойств и повышению прочности к щелочам [140].

Третий атом хлора может также вступать в реакцию с 2-*n*-аминофенил-6-метилбензотиазолом [141] и, кроме того, дает возможность вводить сульфоновую группу через фенокси-, фенилмеркапто- или фениламиногруппы [142]. При конденсации 2,6-дихлор-4-фенокси-*симм*-триазина с 2 моль 1-аминоантрахинона или 1-амино-4-арил-амидоантрахинона образуются кубовые красители от желтого до красного цветов, которые также являются ценными пигментами и могут быть использованы в термозольном процессе для окраски полиэфирных волокон [143]. Продукты, образующиеся из хлористого цианура, 1 моль *n*-аминоазобензола (или его производных) и 2 моль 1-аминоантрахинона (или его производных), применяются в качестве кубовых красителей для хлопка и для окраски поливинилхлорида [144]. Синий краситель с очень хорошими прочностными свойствами на целлюлозе получается при нагревании с 1,4-диаминоантрахиноном продукта реакции 1 моль 1,4-диамино-2-ацетилантрахинона и 1 моль 2,6-дихлор-4-фенокситриазина [145]. Конденсация 2 моль 2-амино-3,4-фталоилакридона (XLIX) и 1 моль фенола с хлористым циануром дает красновато-синий краситель [146]; замена фенола на 3-амино-4-хлорбензотрифторид приводит к образованию синего кубового красителя с хорошей устойчивостью к свету и мокрым обработкам [147].

Интересной особенностью отличается активный атом хлора в кубовых красителях типа XIV, XV и его сернокислых эфиров [148]. Если кубование и крашение проводить в условиях, при которых не происходит гидролиза атома хлора, краситель, по-видимому, образует химическую связь с волокном, поскольку не удаляется с волокна даже при обработке горячим диметилформамидом. Запатентованы также красители на основе *симм*-триазина, содержащие $\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ -группу, присоединенную к арильному или антрахиноновому ядру [149]

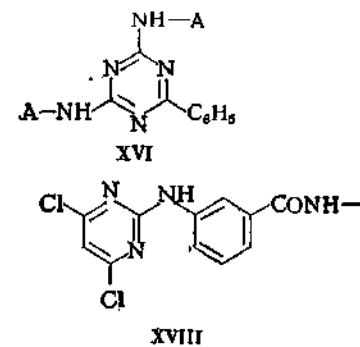


Хотя конденсация аминов с хлористым циануром — наиболее удобный путь синтеза красителей, содержащих *симм*-триазиновые кольца, предложены методы, включающие синтез этих колец. В качестве примера можно привести конденсацию 1-хлор- или 1,3-дихлорантрахинона с дициандиамидом [150]. Предложено использовать меламина или 2,4-диамино-6-арилтриазин в реакции конденсации с 1-хлорантрахиноном и его производными [151].

Ценными свойствами обладают красители, в синтезе которых хлористый цианур заменен 2,6-дихлор-4-арил-1,3,5-триазином. Последние могут быть получены несколькими способами, например конденсацией нитрилов ароматических кислот с дициандиамидом и последующей обработкой продуктов пятихлористым фосфором [152].

Желтый пигмент XVI (A = α -антрахинонил) весьма устойчив к действию тепла и света; он пригоден, в частности, для окрашивания в массе синтетических полимеров [153]. Его аналог, в котором A представляет собой эфир 4-аминоантрахинон-3-карбоновой кислоты, обладает прочным красновато-синим оттенком [154].

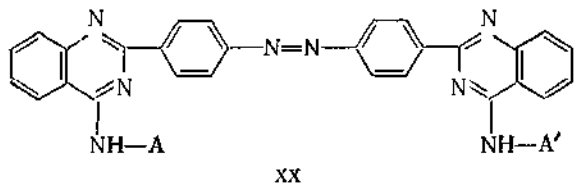
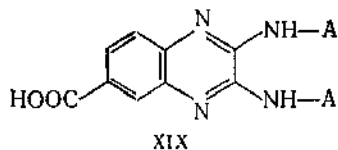
Прочный красно-коричневый краситель получается при замене фенила на 2-гидрокси-1-нафтил и A на 5-бензамидоантрахинон [155]. В случае замены фенила в XVI на *o*-хлорфенил атом хлора имеет достаточную подвижность для конденсации с 1-амино-4-бензамидоантрахиноном; дальнейшая циклизация продукта в присутствии хлористого алюминия дает оливковый краситель XVII [156]



Однородные соединения могут быть получены посредством конденсации 2,6-дихлор-4-фенил-*симм*-триазина последовательно с двумя различными аминоантрахиноновыми производными. Когда два аминоантрахинона вводятся в реакцию конденсации вместе, образуется смесь продуктов, которые дают малопривлекательные оттенки и с разной скоростью выбираются из красильной ванны.

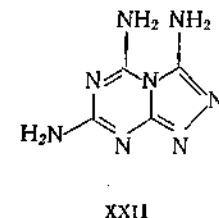
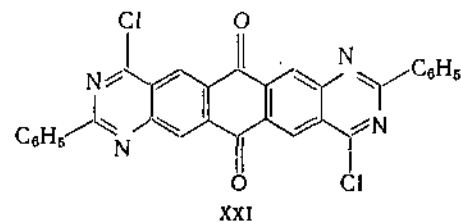
К другому типу кубовых красителей, содержащих активный атом хлора, относятся производные антрахинона, у которых

в качестве заместителя в α -положении находится группа XVIII. Они могут быть получены конденсацией хлорангидрида 2-*m*-карбоксиванилино-4,6-дихлорпиримидина с α -аминоантрахиноном. Так, аналог Индантренового золотисто-оранжевого 3G (CI 69025) [35, с. 1033] окрашивает хлопок в желто-коричневый цвет из гидросульфитного куба [157]. Помимо хлористого цианура и трихлорпиримидина для приготовления кубовых красителей используются и другие промежуточные продукты с активными атомами хлора. Так, 2,3-дихлорхиноксалин-6-карбоновая кислота и 1-аминоантрахинон дают золотисто-оранжевый краситель (XIX). Производное акридонa XLIX замещает лишь один атом хлора; продукт образует на хлопке оливковые выкраски [158]. Другими промежуточными продуктами, применяющимися для этих целей, являются 1-(*n*-карбоксиванил)-4,5-дихлор-6-пиридазон, 2,4-дихлорхиназолин или его 6-хлор- или 6,8-дихлорпроизводные) и 2-арил-4-хлорхиназолин [159]. Продукты конденсации аминоантрахинонов с 2-фенил-4-хлорхиназолином могут успешно применяться для окраски полиамидных волокон [160]. Продукт конденсации 1-аминоантрахинона с 2,4,6-трихлорхиназолином дает оранжевые выкраски по хлопку [161]. Соединения общей формулы XX, где A' и A — замещенные производные антрахинона, окрашивают хлопок в интенсивные цвета от ярко-желтого до сине-зеленого и обладают хорошими прочностными свойствами [162]



Азогруппы в этих красителях устойчивы при кубовании в нормальных условиях. В результате замены бензойной кислоты в Индантреновом зеленом 4G (CI Кубовый зеленый 12, CI 70700) [35, с. 1063] на *o*-хлорбензойную кислоту образуется продукт, в котором атом хлора может быть замещен на α -аминоантрахинон (например, 1-амино-4-бензамидоантрахинон); циклизация продукта конденсации приводит к образованию оливкового карбазола [163]. Желтые и зеленые кубовые красители с превосходными прочностными свойствами получают при нагревании XXI с 2 моль таких аминов, как 1-аминоантрахинон или 1-амино-5-бензамидоантрахинон [164]. 2,4,7,8-Тетрахлорхиназолин и 2,4-дихлор-6-фенил-

1,3,5-триазин используются в качестве звеньев, соединяющих два различных аминоантрахинона [165]



Продукт конденсации триазолотриазина (XXII) с 3 моль 1-хлорантрахинона представляет собой желтовато-оранжевый краситель с хорошими прочностными свойствами, обладающий значительно меньшей фотохимической активностью, чем соответствующее производное симм-триазина [166].

АЛЬДАЗИНЫ

Хотя Индантреновый бордо В (CI Кубовый красный 18, CI 60705), азин из 1-аминоантрахинон-2-альдегида, сам по себе не представляет интереса, в патентной литературе описаны его производные и родственные красители. Так, 6,6'-дихлорпроизводное окрашивает хлопок в прочный красно-фиолетовый цвет [167]. 1-Аминоантрахинон-3-альдегид может быть получен из 2-альдегида нитрованием, дезаминированием и восстановлением, *N*-бензоильное производное азина дает по хлопку зеленовато-желтые выкраски [168].

АНТРИМИДЫ И КАРБАЗОЛЫ

Антримиды

Антримиды (1,1'-диантрахинониламины) интересны как промежуточные продукты для синтеза карбазолов; целесообразность их применения в качестве кубовых красителей вызывает сомнение. CI Кубовый оранжевый 20 (CI 65025) (Солантреновый оранжевый 51) — антримид, представляющий собой продукт конденсации 1-бензамидо-5-хлорантрахинона с 1-аминоантрахиноном; однако практического значения он не имеет. Триантримиды, например продукт конденсации 1,5-дихлорантрахинона с 1-аминоантрахиноном, дают композиции, пригодные для окраски полимеров и обладающие хорошей светопрочностью и устойчивостью к миграции [169]. Триантримид из 1 моль 1,8-диамино-4,5-бис(бензамидо)антрахинона и 2 моль 2-хлорантрахинона образует на хлопке синева-то-оливковые выкраски [170]. Антримиды (и антрахинониламинобензантроны; см. стр. 178—181) могут быть получены в водной среде [171]. Синтез 1,2'- и 2,2'-антримидов основан на склонности изогиазолантрона (XXIII; R = H) к нуклеофильному замещению:

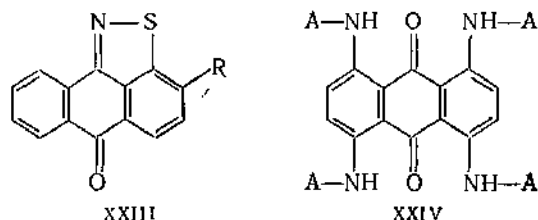
при взаимодействии, например, с 2-аминоантрахиноном он образует XXIII ($R = 2$ -антрахинониламино), обессеривание которого дает 2,2'-диантримид [172].

Карбазолы

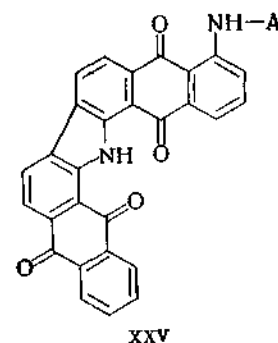
При нагревании антримидов с хлористым алюминием происходит циклизация с образованием карбазолов (механизм реакции см. стр. 160). Производные карбазола этого типа широко используются в качестве кубовых красителей желтого, оранжевого, хаки, коричневого и оливкового цветов [35, с. 1030; 173, 174]. Для получения чистых оттенков необходима обработка сильными окислителями, например гипохлоритом натрия.

Индантреновому хаки GG (CI Кубовый зеленый 8, CI 71050), получающемуся конденсацией 1 моль 1,4,5,8-тетрахлорантрахинона с 4 моль 1-аминоантрахинона и последующим нагреванием XXIV с хлористым алюминием, обычно приписывалась тетракарбазольная структура, однако имеются сомнения в том, что все четыре антримидные группы подвергаются циклизации. Джайараман [175] синтезировал и изучил ряд антримидов, соответствующих карбазолов и соединений типа XXV, содержащих как антримидную, так и карбазольную группы. Простые антримиды и карбазолы можно различить на основании их спектров поглощения, однако Кубовый зеленый 8 почти совсем нерастворим в органических растворителях. Спектр поглощения в серной кислоте подтверждает тетракарбазольную структуру.

Спектр поглощения антримидов содержит два пика при 263 и



360 нм; для карбазолов характерен пик при 260 нм и широкая полоса поглощения около 508 нм; в спектрах поглощения соединений типа XXV, содержащих как карбазольные, так и антримидные группы, наблюдаются полосы поглощения во всех трех областях. Спектр поглощения Кубового зеленого 8 в серной кислоте содержит максимумы около 260 и 540 нм, а антримидный пик при 360 нм отсутствует. Инфракрасный спектр также подтверждает тетракарбазольную структуру [176]. NH-группы в антримиде образуют водородные связи с соседними карбонильными группами, и все антримиды, включая и антримидкарбазолы типа XXV, дают две интенсивные полосы поглощения при 1670—1664 и 1665—



1630 cm^{-1} , ИК-спектры карбазолов, в том числе и Кубового зеленого 8, содержат в карбонильной области лишь одну полосу поглощения около 1666 cm^{-1} . Брэдли и Пандит [177] синтезировали соединения, дающие желтоватые выкраски по хлопку, которые они отнесли к тетракарбазолам. В одном из патентов описаны условия получения из соединения XXIV трикарбазола, представляющего собой желтоватый хаки кубовый краситель [177a].

Для решения вопроса, имеет ли место циклизация антримидов до карбазолов при синтезе некоторых кубовых красителей, Ша [178] использовала спектральные данные. Им подтверждена структура Индантренового оливкового Т (CI Кубовый черный 25, CI 69525); Индантреновый серый М (CI Кубовый серый 8, CI 71000), как оказалось, содержит антрахинониламиногруппу, а не карбазольную; Индантреновый серый ВG (CI Кубовый черный 29, CI 65225) представляет собой смесь продуктов конденсации дибромантрахинона с 1 и 2 моль 1-амино-4-бензамидоантрахинона.

Бродман и сотрудники [179] с помощью тонкослойной и бумажной хроматографии изучили условия получения некоторых антримидов и карбазолов. Определены, например, оптимальные условия синтеза CI Кубового оранжевого 11 (CI 70805), CI Кубового коричневого 1 (CI 70800) и CI Кубового черного 27 (CI 69005). Обсуждены также аналитические методы контроля при промышленном производстве CI Кубового оранжевого 11 (1,5-диаминоантрахинон + 2 моль 1-хлорантрахинона с последующей циклизацией триантримида до дикарбазола).

Докунихин с сотрудниками [180] получили аналоги CI Кубового оранжевого 15 (CI 69025) и CI Кубового черного 27 (CI 89005), представляющие собой карбазолы из 5,5'- и 4,4'-бис(бензамидо)-антримидов, в которых бензамидные группы замещены на $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCONH}$ -группы. Полученные соединения обладают более глубокими оттенками, однако уступают аналогичным красителям в прочностных свойствах.

Метод замыкания карбазольного цикла 4,4'-бис(бензамидо)-антримида до CI Кубового черного 27 может быть

усовершенствован добавлением воды после обработки серной кислотой с последующим прямым окислением бихроматом; продукт окрашивает хлопок в желтовато-оливковый цвет. При получении CI Кубового зеленого 8 окисление сырого продукта циклизации последовательно гипохлоритом (12% активного хлора) и перманганатом дает более зеленый краситель [181]. Диантримиды, содержащие свободные аминогруппы, могут быть *N*-бензоилированы и циклизованы в карбазолы в одну стадию добавлением бензойной кислоты в раствор продукта в олеуме или хлорсульфоново́й кислоте. В последнем случае две реакции протекают одновременно, тогда как в олеуме бензоилирование происходит в первую очередь. Приготовленный таким образом краситель обладает более высокой красящей способностью по сравнению с CI Кубовым черным 27, кроме того, условия синтеза можно варьировать с целью получения желтоватых или зеленоватых оттенков [182]. Прочный красный краситель получается при ацилировании карбазола из 5,5'-диаминоантримиды и хлорангидрида 1-аминоантрахинон-2-карбоновой кислоты [183].

Триантримид из 1,4-диаминоантрахинона и 1-хлорантрахинона образует два красителя (CI Кубовый коричневый 1, CI 70800 и CI Кубовый коричневый 44, CI 70802) в зависимости от того, применяется ли при замыкании карбазольных циклов хлористый алюминий в пиридине или гидроокись калия [184]. Обоим красителям приписывается одна и та же дикарбазольная структура. Индантеновый коричневый BR (CI Кубовый коричневый 1) есть не что иное, как более чистая фракция Индантенового коричневого CR (CI Кубовый коричневый 44) [35, с. 1038, 1039]. Механизм реакции и структуры красителей, очевидно, нуждаются в дальнейшем исследовании.

Циклизация триантримиды из 1-аминоантрахинона и 1,4-дихлор-5-метоксидантрахинона в присутствии хлористого алюминия в пиридине приводит к образованию коричневого красителя, а в присутствии смеси хлористого алюминия с хлористым натрием при 130—140°C дает синий краситель [185]. В этом же патенте описано много интересных продуктов на основе антримидов и карбазолов из α -гидрокси- и метоксидантрахинонов, содержащих по 2—4 атома хлора. Из 1-хлор-4-бензамидоантрахинона и смеси 1,5- и 1,8-аминобензамидоантрахинонов с последующей циклизацией до карбазола могут быть получены с 90% выходом красители, образующие на хлопке яркие коричневые выкраски с превосходными прочностными свойствами [186]. Замыкание карбазольного цикла в 4,5'-добензамидо-6,7-дихлорантримиде, получаемом из 1-амино-6,7-дихлорантрахинона (см. стр. 113), дает продукт, окрашивающий хлопок в чистый коричневый цвет [187].

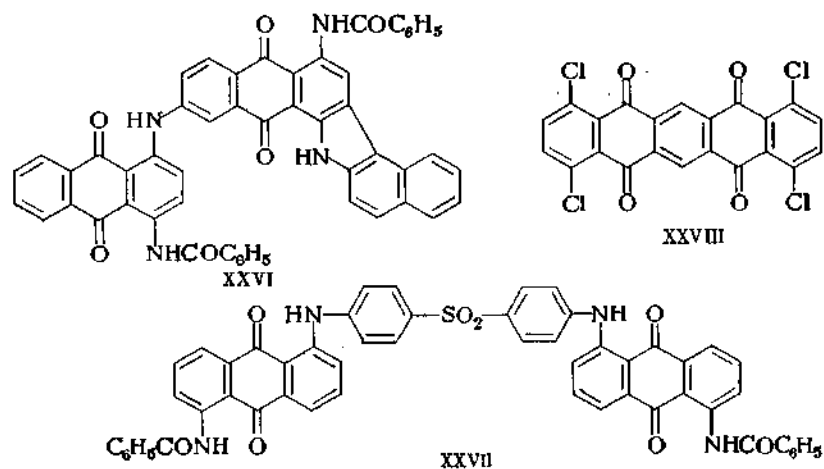
В результате циклизации ди- и полиантримидов в присутствии галогенидов титана (IV) в качестве катализаторов образуются карбазолы в виде стабильных титановых комплексов. Метод раз-

рушения этих комплексов, увеличивающий выход красителя на 2—5% и уменьшающий содержание золы до 2—6%, состоит в последовательной их обработке разбавленным раствором гидроокиси натрия и соляной кислотой при 90°C [188]. Поликарбазол может быть получен в одну стадию циклизацией соответствующего полиантримиды. Можно также провести ступенчатый синтез поликарбазола через промежуточный карбазол. Так, с использованием хлористого алюминия в пиридине из 1,1',4',1'',4'',1'''-тетраантримиды образуется прочный серый краситель [189]. Нитрование антримиды в присутствии борной кислоты приводит к образованию продукта, содержащего 15—20% 4-нитро-, 60—70% 4,4'-динитропроизводного и небольшие количества полинитросоединения. Восстановление, бензоилирование и циклизация до карбазола в серной кислоте продукта нитрования дает зеленый кубовый краситель [190]. Серые кубовые красители с хорошими прочностными свойствами и эгализирующей способностью могут быть получены циклизацией (предпочтительно в присутствии хлористого алюминия в пиридине при 120—125°C) аминопалиантримидов, образующихся в результате обработки 4-замещенных 1-аминоантрахинонов двуокисью марганца или персульфатом калия в серной кислоте и восстановления хинониминнов хлористым оловом [191].

Линейные полиантримидкарбазолы, получающиеся из 1,4-диаминоантрахинона и 1,4-дихлорантрахинона, представляют собой серые пигменты и кубовые красители, обладающие превосходной устойчивостью к хлору и свету [192]. Коричнево-серые красители этого типа получают также при конденсации 4-хлорантримиды с 4-аминоантримидом и нагревании тетраантримиды с хлористым алюминием в третичном основании [193]. Введение 2,54% хлора обработкой хлористым сульфуром в нитробензоле перед замыканием карбазольного цикла приводит к образованию соединений, окрашивающих хлопок в прочный нейтральный серый цвет [194]. Если линейный тетраантримид из 4,4'-диаминоантримиды и 2 моль 1-бензамидо-4-хлорантрахинона подвергнуть циклизации до карбазола при быстром нагревании до 138°C с хлористым алюминием в пиридине, образующийся продукт дает на хлопке прочные синие оттенки; изменения в ароматном остатке ведут к получению синевато-черных и серых красителей [195]. Очень прочные коричневые, хаки, оливковые и серые красители образуются путем циклизации антримидов, содержащих ароиламидогруппы в 4, 5, 8-положениях [196], или тетраантримидов, в которых один антрахиноновый остаток содержит бензамидогруппу [197]. Оливковый краситель получается при замыкании карбазольного цикла в 1-бензамидо-4,5,1',1''-триантримиде, являющемся результатом взаимодействия 1,8-дихлор-4-нитроантрахинона и 2 моль 1-аминоантрахинона [197а].

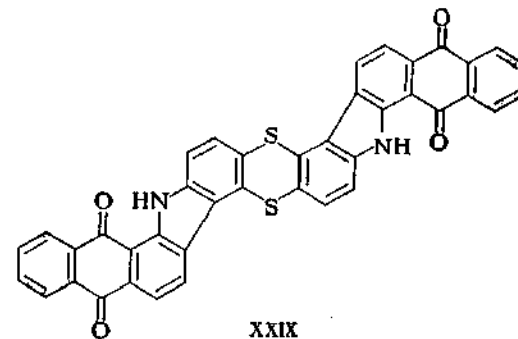
В нескольких патентах описано использование *o*-фторбензамидоантримидов [198].

В некоторых красителях циклизации до карбазолов подвергаются вторичные амины типа А—NH—Аг (А — антрахинонил, Аг — производное бензола, нафталина и т. д.) [35, с. 1042]. Основной вклад в красящие свойства и окраску темно-фиолетового красителя XXVI вносят бензамидогруппы и 1,2-антримидная часть молекулы [199]. Сульфон XXVII образует на хлопке красновато-коричневые выкраски с превосходными прочностными свойствами; сплавлением со смесью хлоридов алюминия и натрия он может быть циклизован до бискарбазола, представляющего собой желто-коричневый краситель [200]. Тетракарбазол, получающийся из 4 моль 1-аминоантрахинона и 1 моль тетрахлорпентацендихинона (XXVIII), окрашивает хлопок в желтовато-коричневый цвет со



светопрочностью 6—7 и устойчивостью к хлору 3 балла [201]. Описан синтез соединений, содержащих одно или несколько антрахиноновых ядер и карбазольных колец, с использованием хлорпиримидантронов, бензотиазолов, бензоксазолов, бразанхинонов (из 2,3-дихлорнафтохинона) и т. д. [202]. Красители, содержащие остаток 2-аминобензотиазола в α -положении антрахинонового ядра, дают на целлюлозных волокнах серые, коричневые или черные выкраски с очень хорошей светопрочностью [203]. Введение в 6-положение 1,4-диаминоантрахинона остатков из положения 2' бензоксазола, бензотиазола или бензимидазола улучшает прочностные свойства дикарбазолов [204]. Антримид, образующийся в результате конденсации 2,4-дихлорхиназолина с 1-амино-5-хлорантрахиноном и далее с 1-амино-5-бензамидоантрахиноном, окрашивает хлопок в коринфский, а соответствующий карбазол в коричневый цвета [205]. Циклизация при помощи хлористого алюминия про-

дукта конденсации 2,6-дибромтиантрена с 2 моль 1-аминоантрахинона или его 4- или 5-бензамидопроизводных дает продукт XXIX, образующий на хлопке прочные каштановые выкраски [206]



Вероятно, его лейкопроизводное в щелочном растворе имеет достаточную субстантивность к целлюлозе, несмотря на непланарность тиантреновой молекулы.

ИМИДАЗОЛЫ, ОКСАЗОЛЫ И ТИАЗОЛЫ

Амино-, гидроксид- или меркаптогруппы в *орто*-положении аминоантрахинона могут быть проацилированы и циклизованы с образованием имидазолов, оксазолов или тиазолов. Несколько красителей этого типа (XXX, 1,2- или 2,1-изомеры) можно также получить другими методами [35, с. 1043, 1044, 1047]. Наиболее важной группой являются оксазолы, в Colour Index представлены лишь два устаревших имидазола (Алголевый бриллиантовый оранжевый FR, SI 66795 и Индантреновый оранжевый RPK, CI 66800).

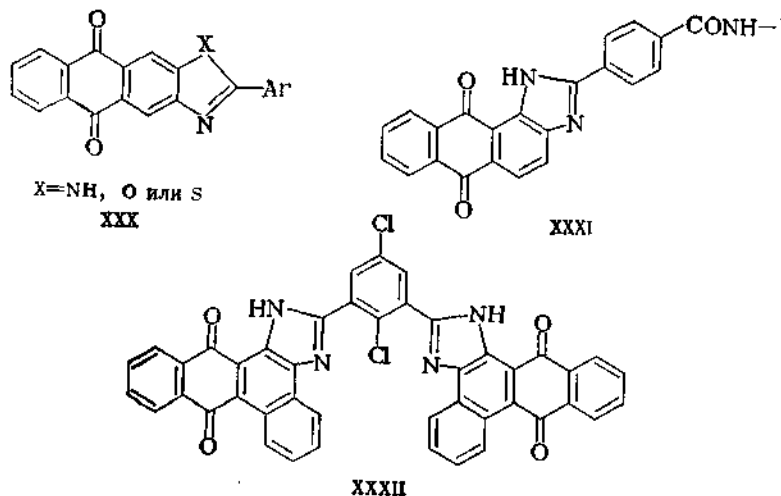
Изучены оксазолы и тиазолы типа XXX [207], а также 1,2- и 2,1-изомеры, в которых Аг представляет собой 2-антрахинонил с аминогруппами в 1,4-положениях (получают конденсацией аминогидроксиантрахинона или аминомеркаптоантрахинона с 1,4-диаминоантрахинон-2-карбонилхлоридом) (см. Индантреновый синий CLG и CLB) [35, с. 1049]. Соединение XXX (Аг — *p*-бромфенил) введено также в конденсацию Ульмана с 1- и 2-аминоантрахинонами, сняты видимые спектры поглощения получившихся красителей в растворах и на хлопке [207].

Красителям рассматриваемой серии уделено большое внимание в патентной литературе. Объектом большинства патентов является арильная группа в соединении XXX и 2,1-изомере, образуемемся из 1-хлор-2-аминоантрахинона. Несколько патентов посвящено использованию 1-аминоантрахинон-2-карбоновой кислоты для получения 3,4-фталонилзатового ангидрида [208].

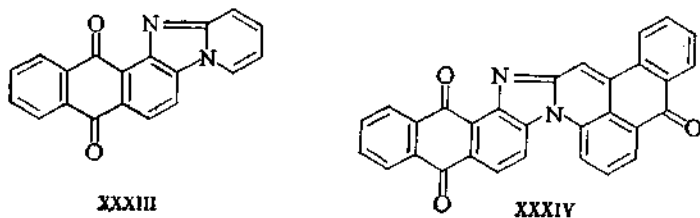
1-аминоантрахинон-3-карбоновой кислоте [209] и азобифенил-4,4'-дикарбоновой кислоте [210]. Желтый краситель, содержащий как имидазольное, так и оксазольное кольца, может быть получен последовательной конденсацией азобифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты с 1,2-диаминоантрахиноном и 2-амино-3-хлорантрахиноном [211].

Имидазолы

Имидазол XXXI представляет собой зеленовато-желтый кубовый краситель. Введение в реакцию конденсации с терефталойл-хлоридом различных моно- и диаминов дает возможность получать оранжевые и зеленые красители и пигменты этого типа [212]



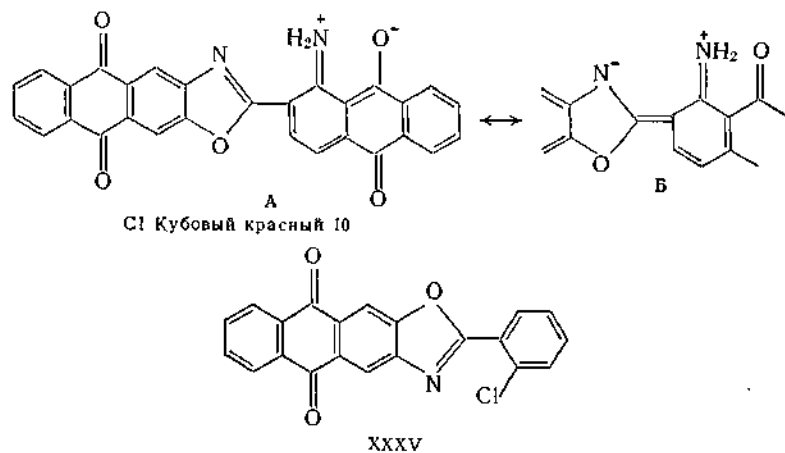
Объектом ряда патентов [213, 214] является желтый бисимидазол из 1,2-диаминоантрахинона и терефталевой кислоты. Его аналог из бифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты дает по хлопку золотисто-желтые выкраски. Бисимидазолы типа XXXII представляют собой красители от красного до фиолетового цветов, обладающие повышенной прочностью к стирке [215]



Производное имидазо[1, 2-а]пиридина (XXXIII) является продуктом нагревания 1-хлор-2-нитроантрахинона с 2-аминопиридином в диацетате этиленгликоля в присутствии ацетата меди; оно окрашивает хлопок в оранжевый цвет [216]. При обработке 1-амино-2,1'-антримида уксусным ангидридом образуется соответствующий *N*-антрахинонил-2-метил-4,5-фталойлбензимидазол, который под действием горячей серной кислоты претерпевает дальнейшую циклизацию до соединения XXXIV, содержащего имидазо[1,2-а]пиридиновую группировку и являющегося также производным 3-аза-бензантрона; продукт образует на хлопке прочные оранжевые выкраски [217].

Оксазолы

CI Кубовый красный 10 — важный краситель, нашедший широкое промышленное применение. Стилмар [218] обратил внимание на тот факт, что несмотря на наличие свободных аминогрупп его прочность к хлору составляет 5 баллов. Он предположил, что выдающаяся устойчивость аминогрупп в Индантреновом красном FVB к отбеливанию может быть объяснена наличием водородных связей. Один из атомов водорода аминогруппы связан с карбонильным кислородом в *пери*-положении, тогда как другой водородный атом образует связь с азотом или кислородом оксазольного цикла. Такая защита аминогруппы может иметь место также в тиазольных соединениях (CI Кубовый красный 20, CI Кубовый синий 30 и 31). Среди красителей со свободной аминогруппой высокой устойчивостью к хлору обладают оксадиазольный CI Кубовый красный 31 и CI Кубовый красный 21, представляющий собой бис-1,4-(1'-амино-2'-антрахинониламино)антрахинон. Хотя водородная связь аминогруппы одновременно с антрахиноновым карбонилем и гетероциклическим азотом или амидным карбонилем в принципе возможна для всех этих красителей, весьма сомнительно, что ею можно объяснить устойчивость к хлору кубовых красителей, адсорбированных на целлюлозе. Индантрон, в котором NH-группы образуют сильные водородные связи с соседними карбонильными группами, имеет устойчивость к хлору лишь 1 балл. Водородная связь не в состоянии предотвратить окисление дигидрофеназина до феназина. Два очень похожих красителя CI Кубовый фиолетовый 15 и 17, *N*-бензоильное и *N*-анизоильное производные 4,8-диамино-1,5-дигидроксиантрахинона, обладают прочностью к хлору 5 и 3 соответственно, поскольку электронодонорные заместители обладают свойством понижать устойчивость красителей к хлору. Возможно, высокая прочность к хлору Кубового красного 10 и других красителей со свободной аминогруппой объясняется делокализацией неспаренных электронов азота аминогруппы (см. структуры А и Б для Кубового красного 10)



Следует иметь в виду, что прочность красителя к хлору, свету и другим воздействиям является свойством системы краситель — субстрат, в частности кубовый краситель — целлюлоза.

CI Кубовый красный 10 используется для приготовления высокотемпературных смазок [219].

Введение бензамидогруппы в *para*-положение к аминогруппе сдвигает оттенок CI Кубового красного 10 в фиолетовую область; 1,4-диамино-2-антрахинонил-2',3'-антрахиноноксазол может быть введен в реакцию конденсации с 2,5-дихлорбензоилхлоридом, так что ацилированию подвергается лишь аминогруппа в 4-положении [220]. Конденсация диамина с 2,3-дигидрокси-7,8-фталонилхиноксалином [35, с. 1081] приводит к получению серого красителя [221].

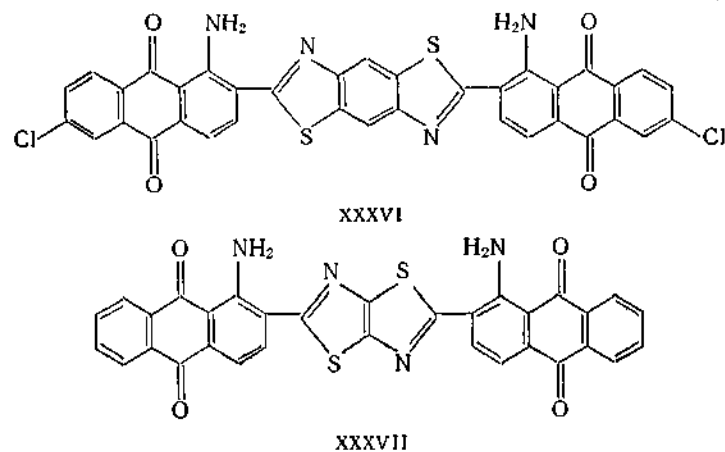
Сине-фиолетовый краситель образуется при конденсации хлорангидрида 1-амино-4-бензамидоантрахинон-2-карбоновой кислоты с *o*-аминофенолом. Бисоксазол из 2 моль хлорангидрида этой кислоты и 4,6-дибром-*p*-фенилендиамина окрашивает хлопок в сине-серый цвет [222]. Другой путь получения симметричных и несимметричных бисоксазолов состоит в использовании 2,5-диамино-*p*-бензохинона.

Оксазол XXXV может быть сконденсирован с 1-амино-5-бензамидоантрахиноном и далее подвергнут циклизации в присутствии хлорида алюминия до карбазола, образующего на хлопке желтовато-коричневые выкраски [223].

Тиазолы

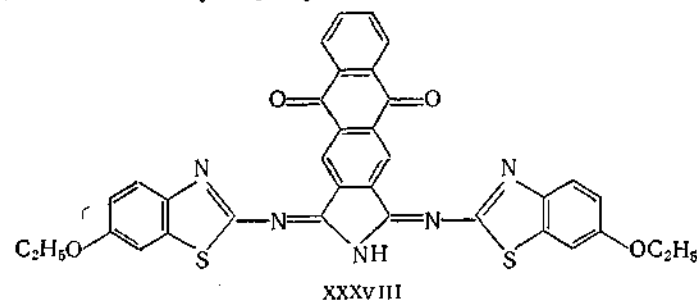
Желтые, красные, синие, серые и зеленые кубовые красители интенсивной окраски, обладающие очень хорошей светопрочностью, получают конденсацией 2 моль антрахинон-2-альдегида (или его анила) с 1 моль 2,5-диамино-1,4-дитиобензохинона [224]. Соединение XXXVI представляет собой образец красителя синеватого бордо. Продукт конденсации 1-аминоантрахинон-2-альдегида с дитиоксамидом (XXXVII) окрашивает хлопок в темный красновато-

синий цвет. 1-Амино-4-бензамидоантрахинон-2-альдегид удобнее



использовать в виде анила, который может быть получен непосредственно при нагревании производного 2-метилантрахинона с анилином и поташом в нитробензоле. Он является важным промежуточным продуктом для получения бензотиазолов и бензоксазолов, содержащих в 2-положении 2-антрахинонил и дающих серовато-синие выкраски [225].

Чрезвычайно интересные кубовые красители и пигменты, содержащие изоиндольный цикл, могут быть получены при конденсации 1,4-диамино-2,3-дицианоантрахинона с 2-аминобензотиазолом, имидазолом или оксазолом. В качестве примера можно привести соединение XXXVIII, образующее зеленовато-серые выкраски из изумрудно-зеленого куба [226]

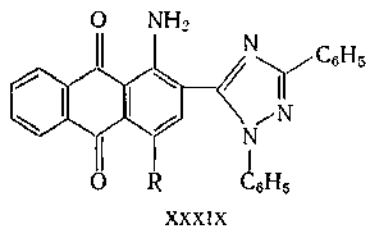


ТРИАЗОЛЫ И ОКСАДИАЗОЛЫ

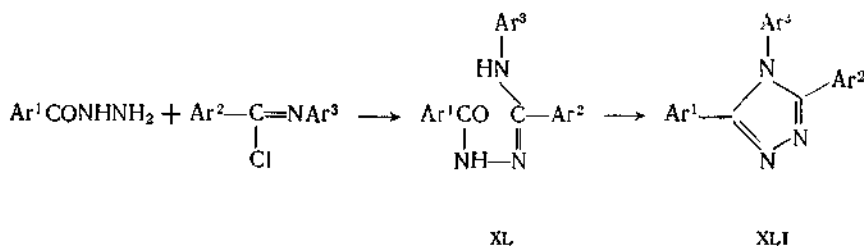
Триазолы

Красный краситель (XXXIX; R = H), синий краситель (XXXIX; R = C₆H₅CONH) и аналогичные кубовые красители могут быть получены с помощью соответствующих реакций из

1-аминоантрахинон-2-карбоновой кислоты [227]. Так, антрахинонил-карбогидразид вступает в реакцию конденсации с хлоримидом ароиларилида в инертном растворителе при температуре выше 120 °С [228, 229]. Антрахиноновый остаток может содержаться в обоих реагентах. Продукт реакции склонен к самопроизвольной циклизации до 1,2,4-триазола (XLI), но если реакция останавливается на стадии амидразона (XL)



xxxix



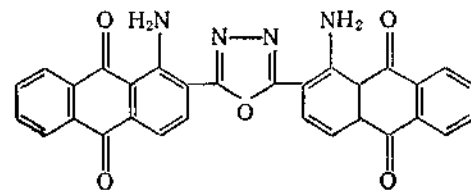
замыкание кольца может быть осуществлено нагреванием с хлористым тионилем, хлорокисью фосфора или хлорсульфоновой кислотой.

Кубовые красители — производные 1,2,4-триазола могут быть также получены а) конденсацией 3,5-диамино-1,2,4-триазола с 4-аминоантрахинон-2-альдегидом или его анилом [230] и б) действием ариламинов на антрахинон- α -хлор- или α, α' -дихлоральдазины, которые, в свою очередь, получают хлорированием альдазина или обработкой диацилгидразида пятихлористым фосфором [231]. Последний является специфическим реагентом для этой реакции и не может быть заменен хлористым тионилом.

Оксадиазолы [228]

О красных кубовых красителях, содержащих 1,3,4-оксадиазольное кольцо, см. [35, с. 1047]. Индантреновый красный F3B (Каледоновый бриллиантовый красный 5B, CI Кубовый красный 31), представляющий собой производное 1,3,4-оксадиазола, и другие кубо-

вые красители этого типа описаны в патентах [232—236]



Индантреновый красный F3B

В первом патенте фирмы Du Pont (1949 г.) указывалось на недостаток антрахиноновых кубовых красителей красных оттенков и описывалось получение красителя указанной структуры конденсацией в две стадии гидразина и 2 моль 1-аминоантрахинон-2-карбонилхлорида с последующей циклизацией в трихлорбензоле при 205 °С в присутствии *n*-толуолсульфокислоты [236].

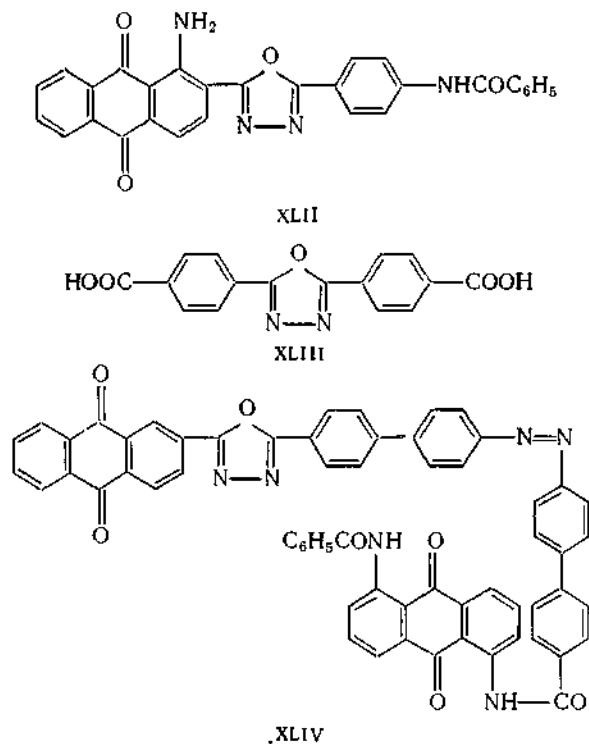
Последующие патенты защищают способ получения диацилгидразида в одну стадию, модификацию условий циклизации и получение целого ряда производных 2- и 2,5-бис(β -антрахинонил)оксадиазола. Циклизация до оксадиазола может быть осуществлена с помощью различных реагентов, например олеума с содержанием SO₃ 0,5—5% [232], хлористого тионила, хлорокиси фосфора и полифосфорной кислоты [237]. При получении CI Кубового красного 31 1-аминоантрахинон-2-карбонилхлорид можно заменить соответствующим производным изатового ангидрида [235]. Хлорирование или бромирование CI Кубового красного 31 приводит к получению 4,4'-дигалогенпроизводных [236]. Аналог Кубового красного 31 из 1-амино-6-хлорантрахинон-2-карбоновой кислоты дает рубиново-красные выкраски [234].

Введение заместителей в 4,4'-положения антрахинонового ядра CI Кубового красного 31 — удобный метод модификации его оттенка и других свойств. Аминогруппа может быть введена либо посредством нитрования CI Кубового красного 31 с последующим восстановлением сульфидом натрия [234], либо путем использования в качестве исходного продукта 1-амино-4-нитроантрахинон-2-карбоновой кислоты [232, 233].

Циклизацию диацилгидразида до оксадиазола и восстановление нитрогруппы до аминогруппы можно провести в одну стадию действием серы в олеуме [235]. Яркий голубой краситель, содержащий в 4,4'-положениях NHCOC₆H₅-группы, может быть получен, например, из 1-амино-4-бензамидоантрахинон-2-карбонилхлорида [232, 238]. Введение в *para*-положения фенильных колец SO₂Cl-групп приводит к получению красновато-синих красителей, обладающих очень хорошей устойчивостью к свету и стирке [233]. Для красителей, в которых оба заместителя представляют собой NHCOAr, причем один из Ar — гетероцикл, характерны оттенки от зеленовато- до красновато-голубых при выдающихся прочностных

свойствах. Красители с одной или двумя ацильными группами или с ацильной и бензильной группами обладают большей красящей способностью по сравнению с бисбензамидопроизводными. С помощью двухступенчатой конденсации бензамидогруппа может быть введена в *para*-положение к аминогруппе лишь в одно антрахиноновое ядро, что дает фиолетовый краситель [232].

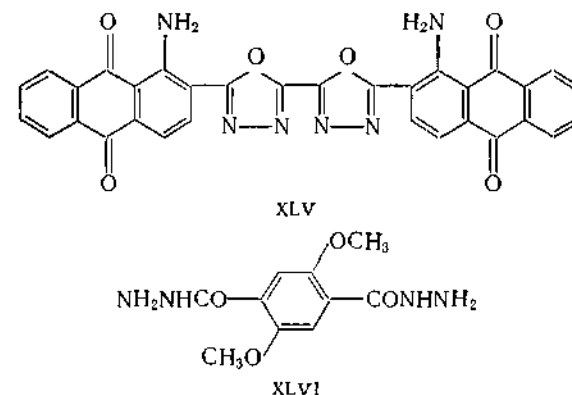
Для получения ценных кубовых красителей достаточно ввести в молекулу одно антрахиноновое ядро. Так, соединение XLII представляет собой алый кубовый краситель [234]. Метод получения несимметричных 2,5-диарилоксидазолов заключается в сплавлении гидразида (ArCONHNH_2) с хлорангидридом ($\text{Ar}'\text{COCl}$) до прекращения выделения хлористого водорода [239]



Прочный зеленовато-желтый краситель образуется при конденсации 2 моль α -аминоантрахинона с дикарбоновой кислотой XLIII [240], которая может быть получена окислением 2,5-бис(*p*-толил)-1,3,4-оксидазола хромовой кислотой [241]. Желтый кубовый краситель XLIV можно привести в качестве примера встречающихся в патентной литературе изобретений [242].

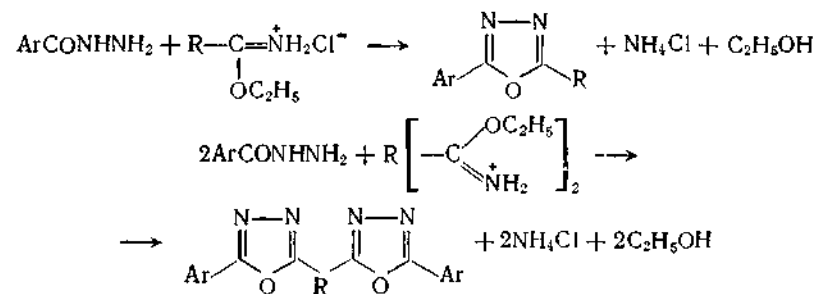
Конденсация 2 моль гидразида 1-нитроантрахинон-2-карбоновой кислоты с хлорангидридом щавелевой кислоты, циклизация

посредством обработки хлористым тионилем в нитробензоле при 170°C и замещение нитрогруппы на аминогруппу путем пропуска аммиака через раствор продукта в нитробензоле при 180°C приводят к получению соединения XLV, окрашивающего хлопок в синевато-красный цвет. Хлорангидрид щавелевой кислоты может быть заменен терефталойлхлоридом или хлорангидридом тиофен-2,5-дикарбоновой кислоты [236]. Аналог XLV, согласно японскому патенту [243], образуется при конденсации 2 моль 1-аминоантрахинон-2-карбонилхлорида с 1 моль соединения XLVI

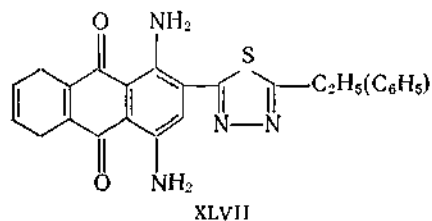


Основной метод синтеза 2,5-диарил(алкил)-1,3,4-оксидазолов заключается во взаимодействии гидридов кислот с имидоэфирами или их хлоридратами. Бисоксидазолы образуются из хлоридратов бисимидоэфиров. При использовании свободных эфиров в качестве промежуточных продуктов могут получаться амидразоны, которые можно подвергнуть циклизации с отщеплением аммиака [229, 235].

Нагревание гидридов ароматических кислот с *N*-алкилимидохлоридами в основном растворителе также дает оксидазолы, при этом отщепляется хлоридрат алкиламина [244]. Этот процесс, однако, не имеет преимуществ перед циклизацией диацетилгидридов ($\text{ArCONHNHCOAr}'$), если речь идет о получении кубовых красителей



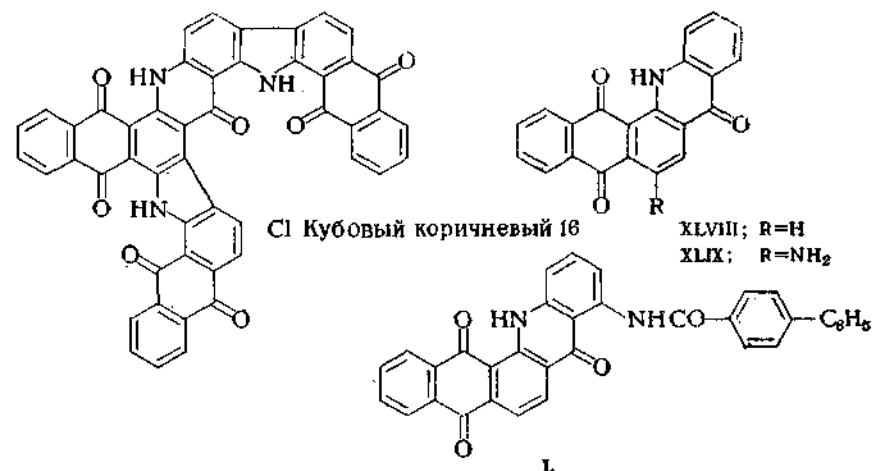
Родственные оксадиазолам тиадиазолы могут быть получены действием пентасульфида фосфора на бисацилгидразиды. Конденсация тиадиазола XLVII с терефталонил- или изофталонилхлоридом дает прочный синий кубовый краситель; в первую очередь реагирует аминогруппа не смежная с гетерокольцом [245]



АКРИДОНЫ [246]

К красителям, содержащим акридоновый цикл, относится, например, Индантреновый хаки GR (CI Кубовый коричневый 16, CI 70910) [35, с. 1066].

Брэдли и Кейвар [247] исследовали поглощение света и другие свойства серии фталоилакридонов, синтезированных по известным методам; они обнаружили, что *N*-метилирование вызывает гипсохромный сдвиг и уменьшает сродство к хлопку. В работе японских авторов [248] обсуждены УФ-, видимые и ИК-спектры 1,2- и 3,4-фталоилакридонов. Изучены методы разрушения соединения XLVIII и его производных [36]



Они устойчивы к действию азотной кислоты и других окислителей, но разрушаются при сплавлении с гидроксидом калия; при этом XLVIII дает бензойную и акридон-3-карбоновую кислоты,

а бисакридон из 1,5-дихлорантрахинона (Индантреновый фиолетовый RN, CI Кубовый фиолетовый 13, CI 68700) — только последнюю кислоту. Сравнение 1-амино-2-бензоилантрахинона и его производных с соответствующими фталоилакридонами показывает, что для акридонов характерен bathochromный сдвиг максимума поглощения от 9 до 37 нм [249].

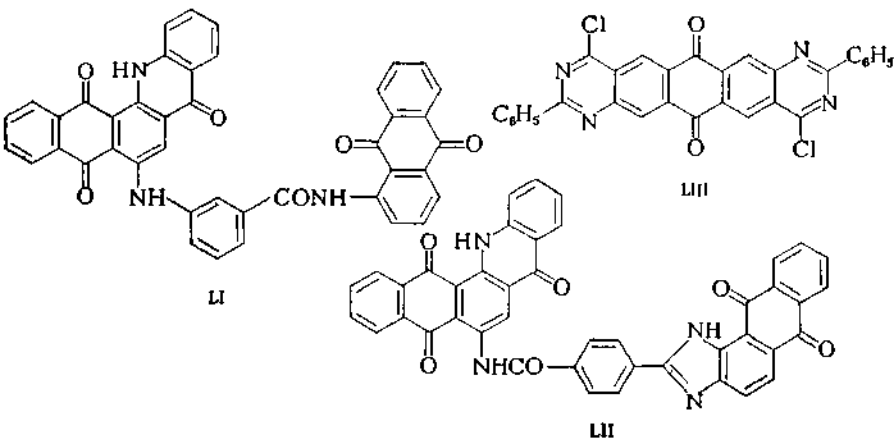
В производстве Индантренового красного RK (CI Кубовый красный 35, CI 68000) [35, с. 1058] вместо сильного канцерогена, каковым является β-нафтиламин, в реакции конденсации с 1-нитроантрахинон-2-карбоновой кислотой может быть использована 2-амино-1-нафталинсульфокислота [250]. Описаны новые методы конденсации 1,5-дихлорантрахинона и антраниловой кислоты [251] и дальнейшей циклизации [252] до бисакридона (CI Кубовый фиолетовый 13). Смесь три- и тетрааминсоединений, получающаяся нитрованием и восстановлением XLVIII, окрашивает хлопок в темный синева-зеленый цвет [253]. При нагревании 1-хлор-3,4-фталоилакридона с мочевиной в нитробензоле хлор замещается на аминогруппу, и продукт представляет собой красный краситель [254]. Винно-красные оттенки на хлопке дает соединение L [255]. Аналогично замещенный краситель, в котором для ацилирования используется 1-аминоантрахинон-2-карбоновая кислота, обладает хорошим сродством к целлюлозе и образует коричневые выкраски [256]. Краситель этого типа Индантреновый бордо ВВ (CI 67815) в настоящее время устарел. Обработка акридона из 1-хлорантрахинона и *n*-фенилендиамин-2-карбоновой кислоты окислительными агентами вызывает димеризацию до феназина, окрашивающего хлопок в красно-коричневый цвет с высокими прочностными свойствами [257].

Красители типа Индантренового бирюзово-голубого GK [35, с. 1059] (CI Кубовый синий 32; CI 67910; аналог XLIX из 2-амино-4-хлорбензойной кислоты) дают глубокие бирюзово-голубые выкраски и отпечатки с очень хорошими прочностными свойствами на полиэфирных волокнах [258]. Описаны аналогичные красители из бром- и фторантраниловой кислот [259].

Амин XLIX, в котором крайнее бензольное кольцо акридона может содержать хлор в качестве заместителя, является ценным промежуточным продуктом для приготовления других кубовых красителей. Индантреновый синий CLN (CI Кубовый синий 39) [260] представляет собой *n*-хлорбензоильное производное XLIX, он нашел применение в качестве специальной краски, пригодной для высокотемпературного крашения. *N*-Ароильные производные XLIX могут быть получены арилированием XLIX или из 1-ароиламидо-4-хлорантрахинона и подходящей антраниловой кислоты [261]. Ацилирование XLIX и его хлорпроизводных хлорангидридом циклогексанкарбоновой кислоты приводит к получению ценных синева-серых красителей [263]. Конденсация XLIX с 1-*m*-бромбензамидоантрахиноном дает соединение LI, окрашивающее хлопок в чистый

желтовато-зеленый оттенок [263]. Желто-зеленые красители могут также быть получены конденсацией азобензол- или азобифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты с 2 моль XLIX или 1 моль XLIX и 1 моль 1-аминоантрахинона [264]. Продуктом конденсации терефталонлхлорида с 1 моль XLIX и 1 моль 1,2-диаминоантрахинона является зеленый краситель (LII) [265]. Ацилирование XLIX может быть осуществлено с помощью ряда других кислот [266]. В одном из патентов [267] описана конденсация XLIX с 1,3,5-, 1,2,3- или 1,2,4-трихлорбензолом с образованием дихлорфениламинопроизводных, образующих на хлопке яркие зеленые выкраски; однако 1,3,5-трихлорбензол требует применения более жестких условий по сравнению с 1,2,4-изомером. Конденсация 4,4'-дибромбензофена с 1 моль XLIX и 1 моль 1-амино-4-бензамидоантрахинона приводит к образованию сине-черного красителя [268]. Продукт конденсации XLIX с 1,8-дихлорантрахиноном окрашивает хлопок в прочный серый цвет; после замыкания карбазольного цикла он образует крайне прочные выкраски темных оттенков [269]. Кубовые красители могут быть получены конденсацией XLIX с хлористым циануром и иными соединениями, содержащими активные атомы хлора, и далее другими способами к кубованию аминами [270]. Продукт, получающийся при конденсации 2 моль XLIX с соединением LIII, окрашивает хлопок в зеленый цвет [271].

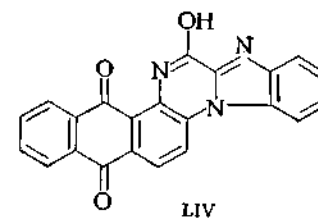
Не ослабевает интерес к сложным карбазолакридонам, в основном коричневым, хаки, серым и оливковым красителям [272; 35, с. 1065]



ХИНОКСАЛИНЫ

Конденсация 2,3-дигидрокси-5,6-фталонлхиноксалина [35, с. 1081] с антраиловой кислотой в кипящем феноле дает продукт LIV, который, как и его метиловый эфир, окрашивает хлопок в яркий алый цвет [273]. Если то же хиноксалиновое производное вначале

превратить в хлорид, например при помощи хлористого тионила, а затем ввести в реакцию конденсации с 1-аминоантрахинон-6-карбоновой кислотой, образующийся продукт (ср. Индантеновый бриллиантовый алый RK; CI 68300) дает по хлопку золотисто-оранжевые выкраски



ФЕНАЗИНЫ (ИНДАНТРОНЫ)

Механизм образования индантрона

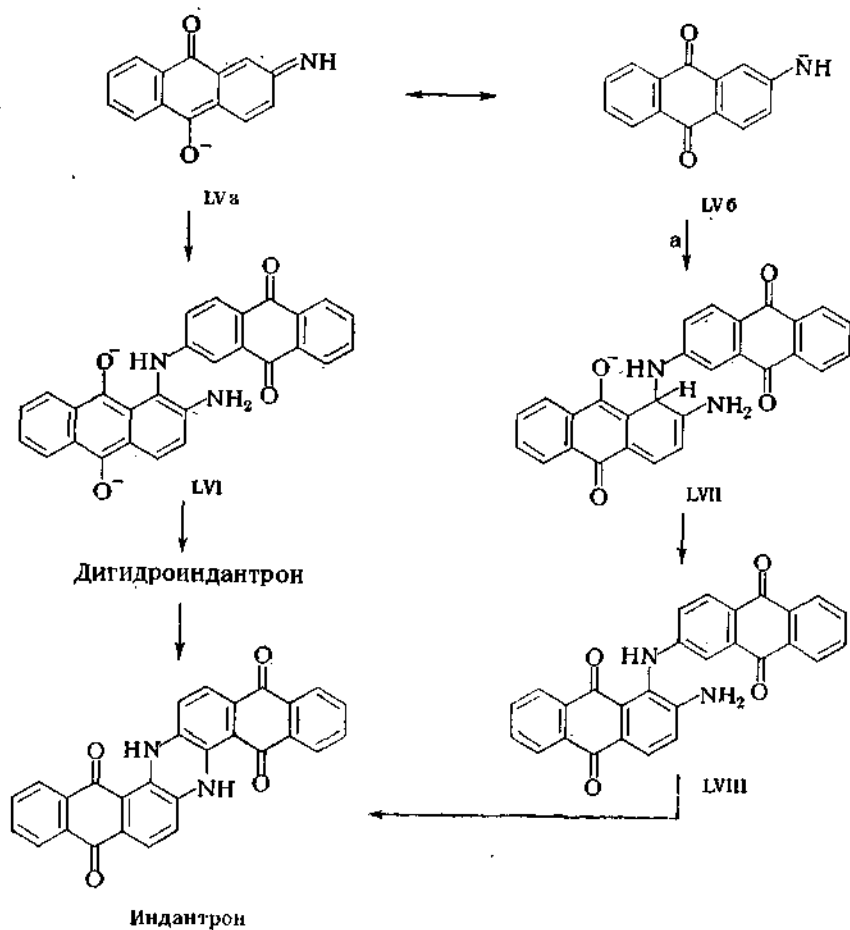
О работе Брэдли по химии индантрона см. [35, с. 1069; 274—278]. Было синтезировано также большое число соединений, кроме тех, которые имеют отношение к механизму образования индантрона. Однако Брэдли не изучал реакцию, с помощью которой индантрон производят в промышленном масштабе — щелочное плавление 2-аминоантрахинона в присутствии окислителей, и не пытался выделить промежуточные продукты.

Согласно предположению Шоля и Эберли [279] в результате присоединения 2-аминоантрахинона (LVa) к енолу LVб образуется дианион LVI; повторение реакции ведет к получению индантрона. Ниже показан ионный механизм образования индантрона из 2-аминоантрахинона (см. стр. 152).

В принципе реакции такого типа вполне возможны (см. реакцию Михаэля), однако Брэдли отрицал возможность енолизации LVa до LVб на том основании, что соединение LVIII, в котором иминогруппа замещена на NCH₃-группу, может быть циклизовано до N-метилиндантрона. Приведенный факт, однако, не исключает механизма Шоля для первой стадии, приводящей к образованию LVIII или его N-метильного аналога.

Брэдли заключил, что LV образует анион LVб, который атакует LVa с образованием LVII; последнее соединение претерпевает дегидрирование под действием воздуха, нитратов или хинонов, например 2-аминоантрахинона, который всегда присутствует в щелочном плаве. В результате дегидрирования получается соединение, которое таким же образом дает индантрон. Брэдли также обнаружил, что циклизация LVIII до индантрона с легкостью проходит в кислых, нейтральных или щелочных средах.

Брэдли нашел, что 2-аминоантрахинон образуется с определенным выходом при энергичном восстановлении 2-нитро-1,2-диантрахинониламины щелочным дитионитом. Он представил этот

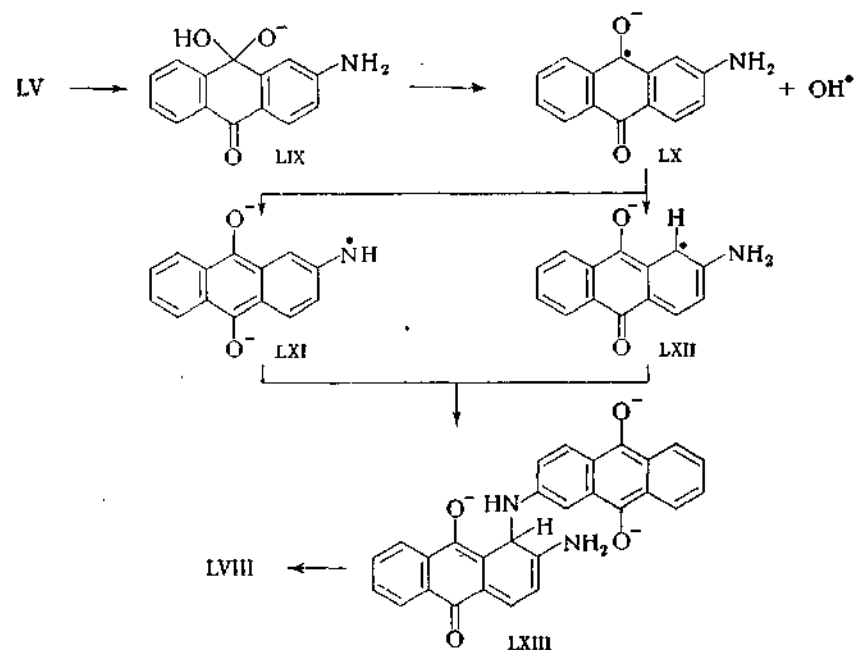


факт в качестве доказательства обратимости стадии *a* [275]. Однако обратимость стадии *a* представляется маловероятной в присутствии сильных оснований и неорганических окислителей или аминоантрахинона. При более низких температурах, которые приводят к образованию ализарина, ионизация 2-аминоантрахинона, очевидно, не имеет места, а происходит нуклеофильное присоединение OH^- в 1-положение и дальнейшее замещение аминогруппы на гидроксигруппу.

Трудно объяснить присоединение аниона LVb в 1-положение 2-аминоантрахинона, которое не является электронодефицитным центром, уязвимым для нуклеофильной атаки. Во всяком случае, соответственно замещенные производные анилина не вступают в подобные реакции и не образуют феназинов; уникальность аминоантрахинона в данной связи нуждается в объяснении. Бредли

ссылается на получение 2-п-нитроанилиноантрахинона при действии 2-аминоантрахинона (LV) на нитробензол в присутствии щелочи [280], используя этот пример как доказательство способности LV выступать в качестве замещающего агента, однако нас интересует возможность активации 1-положения в LVa для атаки анионом LVb.

Необходимо рассмотреть также радикальный механизм, поскольку мы имеем дело с хиноном в присутствии водных щелочей и кислорода или других окислителей и, кроме того, по ходу реакции должно быть удалено четыре атома водорода. Однако, ввиду отсутствия экспериментальных доказательств, это рассмотрение может быть лишь умозрительным. Ниже представлен радикальный механизм образования индантрона:

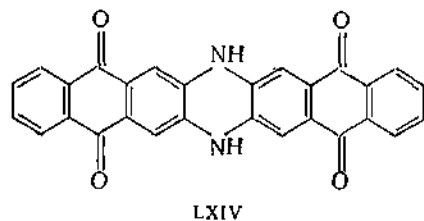


Предположим, что при щелочном плавлении анион OH^- атакует LV с образованием LIX. Последнее соединение может подвергаться гомолитическому расщеплению, давая ион-радикал LX, который образует таутомерную форму LXI и резонансную структуру LXII. Получающиеся ион-радикалы способны к соединению с образованием LXIII. Окисление LXIII приводит к образованию LVIII, которое циклизуется до индантрона по той же радикальной схеме. Димеризация LXII с последующей циклизацией дает

флавантрон, а взаимодействие LXII с радикалом OH- может давать 1-гидрокси-2-аминоантрахинон, который далее превращается в ализарин.

Предварительные исследования с использованием метода ЭПР показали, что радикальный механизм может иметь место, однако идентифицировать радикальные промежуточные продукты по ЭПР-спектру не представляется возможным. При нагревании смеси 2-аминоантрахинона, гидроокиси калия, ацетата и нитрата калия до 200 °С образующийся плав является проводником и не может быть проверен на наличие ЭПР-сигнала. Однако охлажденный до комнатной температуры плав застывает в синевато-черную твердую массу; на присутствие в ней свободных радикалов указывает сильный ЭПР-сигнал. Аналогично ведет себя и раствор амина и едкого кали в тетраметилмочевине. Интерпретация результатов затруднилась, когда было обнаружено, что сам индантрон после выделения обычным методом через умеренно растворимую динатриевую соль дигидропроизводного или путем регенерации из хроматографически однородного и перекристаллизованного диметилового эфира дигидроиндантрона дает в твердом виде очень широкий ЭПР-сигнал и очень узкий сигнал, указывающий на наличие свободных радикалов. Диметиловый эфир дигидроиндантрона в твердом виде не дает ЭПР-сигнала [281].

Без достаточных химических доказательств индантрон В (побочный продукт, образующийся в отсутствие окислителя) была приписана структура моно- или дигидропроизводного линейного индантрона (LXIV) [275]:



Статья Кларка [278] о линейном индантрон, строении продуктов восстановления индантрона, азидах, соответствующих индантрон и линейному изомеру, и о строении индантрона В не содержит ничего нового по сравнению с ранними работами.

Лит [282] показал, что осуществленные Кларком два синтеза линейного индантрона (LXIV) не приводили к получению целевого продукта. Лит синтезировал LXIV двумя методами: а) окислением хлоридом железа (III) 3,3'-диамино-2,2'-диантрахинонил-амина и б) кипячением 2,3-диаминоантрацена в *o*-дихлорбензоле, окислением продукта (возможно, тетрагидро-7,16-диазагептацена) до антрахиноназина и восстановлением до LXIV. Линейный ин-

дантрон представляет собой оливково-зеленый продукт, дающий красновато-коричневый куб. Его красящие свойства не были изучены.

Виман [283] на основании ошибочной интерпретации ИК-спектров предложил для индантрона енольную структуру. Впоследствии [284, 285] тщательное изучение УФ-, видимых и ИК-спектров индантрона и родственных соединений показало, что индантрон в твердом виде и в инертных растворителях существует преимущественно в форме кетона. Химическому поведению индантрона и данным рентгеноструктурного анализа в наибольшей степени соответствует структура, в которой две СО-группы двух антрахиноновых ядер образуют сильные водородные связи с двумя NH-группами 1,4-дигидропиридазина [286].

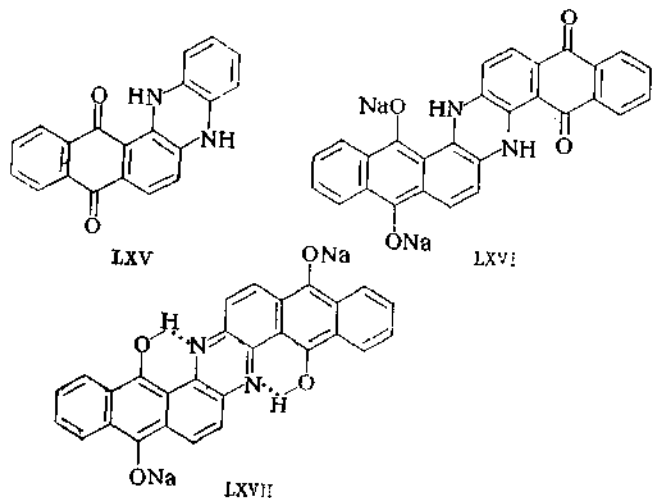
Индантрон полиморфен. Установлена кристаллическая структура стабильной α -формы [286]. Обнаружено некоторое отклонение молекулы от планарной конфигурации за счет слабого колебания атомов трех центральных колец. Внешние С=О-связи имеют длину 1,2 Å, внутренние же С=О-связи длиннее на 0,02 Å. Длина С=N-связей составляет 1,39 Å, в то время как нормальная ординарная С-N-связь для других гетероциклических соединений имеет длину 1,47 Å. Атомы азота образуют внутримолекулярные водородные связи с соседними кислородными атомами; длина N-H-связи составляет 1,01 Å.

Синий куб индантрона

Нормальный синий куб, из которого выделяется слабо растворимая динатриевая соль, соответствует дигидроиндантрон. Поскольку соединение LXV синего цвета, Шолль [35, с. 1071] приписал динатриевой соли дигидроиндантрона структуру LXVI. Значение нормального потенциала, найденное [287] при окислительном титровании синего куба в 50% пиридине, составило -292 мВ. Титрование коричневого куба оказалось невозможным вследствие очень низкого окислительного потенциала, однако было сделано заключение, что нормальный потенциал его окисления до синего куба не может быть выше -700 мВ. Полярнографические исследования [288] показали, что полностью восстановленный куб индантрона, образующийся при восстановлении цинком в водной гидроокиси натрия, дает две обратимых анодных волны равной высоты, отличающихся на 390 мВ и соответствующих двустадийному окислению до индантрона через дигидропроизводное. Синий куб, получающийся восстановлением алюминием в щелочной среде, дает анодную и катодную волны одинаковой высоты, соответствующие окислению до индантрона и восстановлению до тетрагидропроизводного [289].

Гилл и Стоунхилл [290] предложили для дигидроиндантрона структуру LXVII. Легкость образования и слабая растворимость

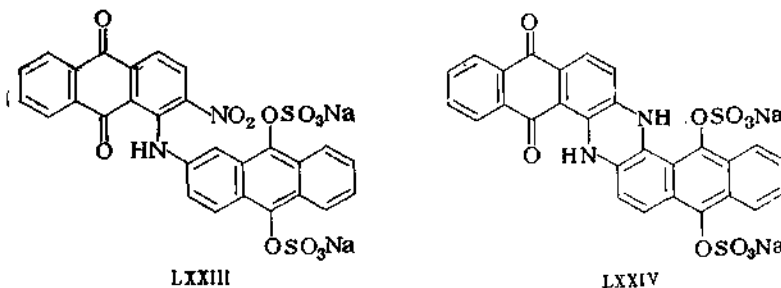
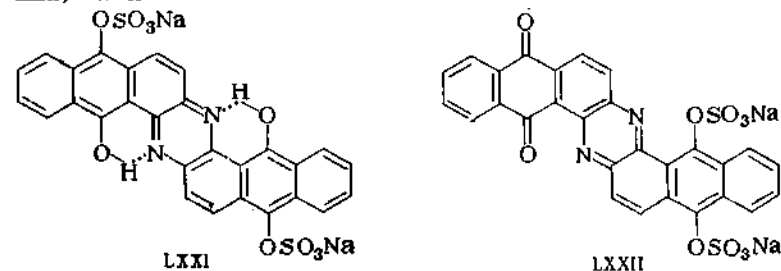
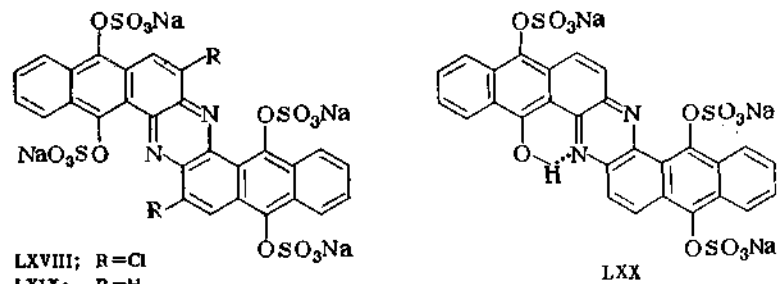
динатриевой соли являются результатом очень сильных водородных связей между ОН-группами и азиновыми атомами азота.



В ИК-спектре динатриевой соли из синего куба полоса поглощения $C=O$ отсутствует. Обработка динатриевой соли в водной гидроокиси натрия диметилсульфатом и кристаллизация осадка из *o*-дихлорбензола приводят к образованию красно-фиолетовых игл диметилового эфира, соответствующего структуре LXVII [291]. В ИК-спектре эфира также не наблюдается $C=O$ -поглощения. В масс-спектре молекулярный ион расположен при $m/e472$ (17%) и основной пик, соответствующий иону индантрона, при $m/e442$ ($M - 2CH_3$). Хотя продукт хроматографически однороден, масс-спектр указывает на наличие следов триметилового эфира.

Индигозольевому синему IBC (CI Растворимый кубовый синий 6; CI 69826) ошибочно приписывали структуру дигидроазиана [35, с. 1200], хотя он представляет собой азин (LXVIII). Соответствующее производное индантрона [(LXIX); Индигозольевый синий IRS; CI Кубовый синий 4; CI 69801] может быть получено по методу, используемому для синтеза LXVIII: окисление дисернокислого эфира лейко-2-аминоантрахинона. В воде соединение LXIX образует желтый раствор с яркой зеленой флуоресценцией; оно восстанавливается дитионитом до дигидроазиана (коричневый нефлуоресцирующий раствор), который, однако, легко окисляется воздухом. Подкисление LXIX уксусной кислотой и немедленная нейтрализация щелочью дает красный триэфир (LXX); применение минеральной кислоты приводит к образованию фиолетового диэфира, которому Докунихин [292] приписал структуру LXXI. Триэфир LXX может быть окислен в щелочном растворе до крас-

ного диэфира LXXII [293]. Последний синтезируется конденсацией Ульмана 1-хлор-2-нитроантрахинона и дисернокислого эфира лейко-2-аминоантрахинона с образованием LXXIII, восстановлением сульфидом натрия (возможно, до нитрозосоединения, которое переходит в таутомерную изонитрозоформу и циклизуется) и окислением воздухом. Эфир LXXII очень чувствителен к кислому



гидролизу, поскольку соответствующий гидрохинон немедленно изомеризуется в индантрон; эта реакция используется в бумажной хроматографии для обнаружения органических кислот [294]. Тот факт, что LXXII не превращается прямо в фиолетовый диэфир, был использован Докунихиным в пользу азиновой структуры (LXXI) и против дигидроазиновой структуры (LXXIV); исходя из этого, он заключил, что нормальный синий куб индантрона представляет собой динатриевую соль дигидроиндантрона (LXVII).

Методы получения

Превосходный выход окисленного индантрона высокого качества достигается при промывке кристаллического лейкосоединения (натриевой соли) 1% водным раствором бикарбоната натрия до тех пор, пока рН фильтрата не станет ниже 10, и дальнейшей промывке водой до нейтральной реакции [295].

Были проведены статистические исследования оптимальных условий щелочного плавления 2-аминоантрахинона [296].

Описан [297] непрерывный метод щелочного плавления 2-аминоантрахинона, в котором благодаря уменьшению вспенивания и местных перегревов достигается уменьшение образования побочных продуктов. Достигнут выход 65,9%, но процесс, по-видимому, неприменим в промышленности.

Из наиболее важных достижений последних лет следует упомянуть: а) использование 1-аминоантрахинона и б) использование растворителей, особенно диметилсульфоксида, который позволяет проводить щелочное плавление при 120 °С. Сплавление 1-аминоантрахинона (100 ч.) с фенолятом калия (100 ч. 90% КОН в 150 ч. фенола), ацетатом натрия (40 ч.), хлоратом натрия (5—20 ч.) и двуокисью железа или марганца (1 ч.) при 200—210 °С в течение 2,5—7 ч. с последующей очисткой продукта дает индантрон с 70% выходом при 10% регенерации исходного продукта [298]. В качестве окислителя может быть использован воздух в присутствии катализатора (MnO_2 или $FeCl_3$) [299]. Промышленное производство, однако, по-прежнему базируется на использовании β -изомера. Описан 67% выход индантрона при проведении щелочного плавления 1-аминоантрахинона в оптимальных условиях, найденных путем статистической оценки экспериментальных данных. Фенол и нитрат калия используются в соотношении 3 : 2 и 1 : 13 по отношению к 1-аминоантрахинону [300].

Обработка 1- или 2-аминоантрахинона 50% водной гидроокисью калия в диметилсульфоксиде при 115—120 °С в течение 7 ч с добавлением или без добавления пятиокиси ванадия и других окислителей приводит к получению индантрона [301]; выход не указан. Преимущества использования диметилсульфоксида (и подобных сульфоксидов и сульфонов) заключаются в сравнительно низкой температуре, при которой возможность побочных реакций с заместителями сведена до минимума, и в возможности применения 1,4-диаминоантрахинона, аминовиолантрона и других сложных аминов для образования высокоциклических производных индантрона.

Описано также получение индантрона из 1- или 2-аминоантрахинона, 45% гидроокиси калия и тетраметилмочевины при 115—125 °С в токе воздуха [303].

Индигозольевый синий ИВС получается [35, с. 1199] окислением сернистого эфира лейко-2-ацетида-2-хлорантрахинона пере-

кисью свинца; аналогично из 2-ацетидаантрахинона образуется CI Растворимый кубовый синий 4 (CI 69801). При окислении последнего чистый индантрон может быть выделен с 68% выходом [304].

Выход индантрона 50% может быть достигнут при обработке 2,9,10-триаминоантрацена перманганатом в пиридине. Обработка 2,4,9,10-тетрааминоантрацена окисью меди в жидком аммиаке дает 4,4'-диаминоиндантрон [305].

Производные индантрона

Хлорированные индантроны получают прямым хлорированием или автоконденсацией 1-бром-2-амино-3-хлорантрахинона [306, 307]. 3,3'-Дибром-*N,N'*-диметилиндантрон образует на хлопке из оранжево-красного куба прочные к гипохлориту фиолетово-синие выкраски [308]. Конденсация 3,3'-дихлориндантрона с тиофенолом дает зеленовато-синий кубовый краситель; сульфирование приводит к образованию синего прямого красителя [309].

3,4,3',4'-Тетраметилиндантрон, краситель синего цвета, может быть получен из 2-амино-1-бром-3,4-диметилантрахинона [310]. Зеленовато-синие и зеленые кубовые красители (и кислотные красители при сульфировании) получают автоконденсацией производных 1-амино-2-бромантрахинона, содержащих в 4-положении $NHAr$ -, OAr -, SAr - или SO_2Ar -группы [311]. Аналогично продуктом автоконденсации Ульмана 1-амино-2-бром-5-бензамидоантрахинона, оранжевого красителя для полиэфирных волокон, является, 5,5'-бис(бензамидо)индантрон, синевато-зеленый кубовый краситель [312]. Синевато-зеленый краситель образуется при конденсации индантрона с хлоргидратом гидроксилamina в присутствии хлористого алюминия при 105—110 °С [313].

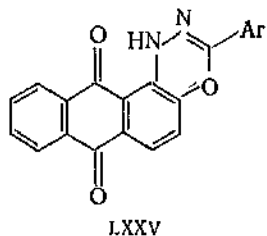
Другие области применения

Индантрон — ценный пигмент, в ряде стран он используется для окраски пищевых продуктов. Благодаря его исключительной стабильности индантрон можно вводить в смазки, устойчивые при высоких температурах [314]. Содержащие индантроны краски и винильные сополимеры эффективны для защиты от радиации [315]. Нелюминесцентные композиции для отражения света в инфракрасной области (7000—100 000 Å) содержат индантрон и два или более металлических производных [316].

ОКСАДИАЗИНЫ

Оксадиазининовые производные (LXXV) представляют собой кубовые красители. Их получают конденсацией 1-хлор-2-нитроантрахинона с ароилгидразидом и циклизацией в присутствии

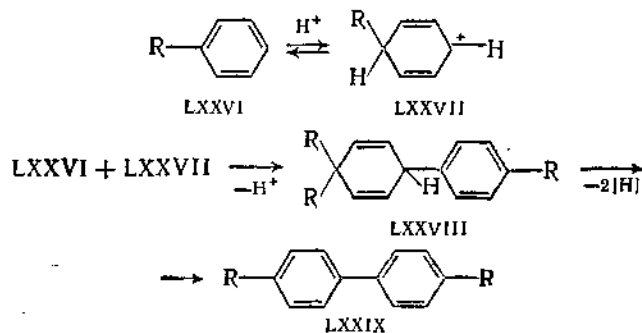
основания. Если $\text{Ag} = \text{C}_6\text{H}_5$, краситель имеет фиолетовый цвет, если же в роли Ag выступает 1-амино-2-антрахинонил, оттенок красителя изменяется до красновато-черного [317]



РЕАКЦИЯ ШОЛЛЯ

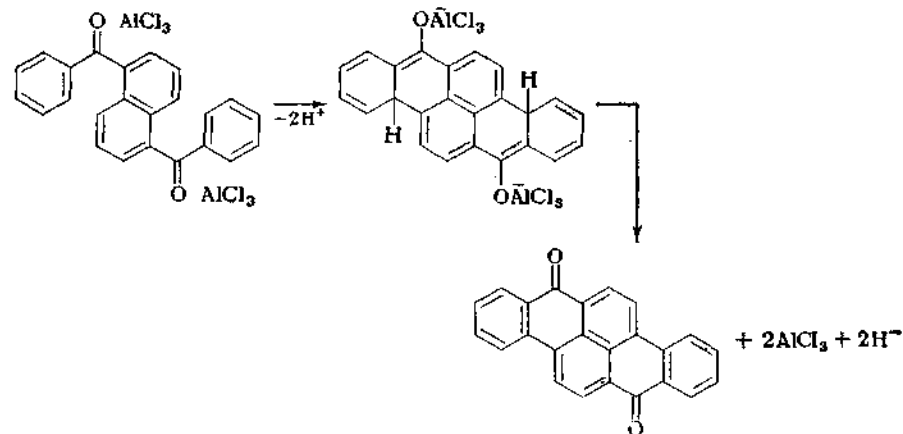
Циклизация с использованием хлористого алюминия, например превращение 3-бензоилбензантрона и 1,5-дибензоилнафталина в 2,3,7,8-дибензопирен-1,6-хинон (СI Кубовый желтый 4; СI 59100) известна под названием реакции Шолля. Эта реакция определена [318] как циклодегидрирование полиарильных кетонов при нагревании с безводным хлористым алюминием. Впервые обзор подобных реакций был сделан Балабаном и Неницеску [319], которые дали реакции Шолля более широкое определение: отщепление двух связанных с арилами атомов водорода, сопровождающееся образованием связи арил—арил под влиянием катализаторов Фриделя—Крафтса. Резонно предположить, что карбонильная и хинонная группы играют существенную роль в конденсации при синтезе полициклических хинонов и в превращении антримидов в карбазолы. Таким образом, реакция Шолля по первому определению и обобщенная реакция Шолля могут протекать по разным механизмам.

Брэдли [320] был предложен механизм обобщенной реакции Шолля, согласно которому она рассматривается как нормальное электрофильное замещение ароматического соединения LXXVI его сопряженной кислотой (LXXVII), протекающее через дигидропроизводное (LXXVIII), которое далее дегидрируется до биарила LXXIX



Неницеску и Балабан [321] изучили межмолекулярную реакцию Шолля 1-этоксинафталина и хлористого алюминия, которая проходит только в нитробензоле в качестве растворителя. Предполагается, что восстановление нитробензола (до фенилгидроксиламина) осуществляется гидрид-ионом, отщепляющимся от дигидробиарила (LXXVIII). В роли акцептора водорода может выступать способная восстанавливаться группа, например $\text{C}=\text{O}$ в той же молекуле.

Ниже представлен механизм циклизации 1,5-дибензоилнафталина до СI Кубового желтого 4 (СI 59100), предложенный Тилаком [322]. Однако, поскольку циклизация проходит лишь в присутствии кислорода и для получения кубового красителя продукт должен быть окислен гипохлоритом натрия, более вероятным является радикальный механизм, особенно для последней стадии окисления гипохлоритом:



Только на основании факта, что растворы антрацена или хризена в сероуглероде или хлороформе в присутствии бромистого или хлористого алюминия дают ЭПР-сигналы, Руней и Пинк [323] постулировали катион-радикалы в качестве активных промежуточных продуктов в реакции замыкания кольца ароматических углеводородов, катализируемой безводным хлористым алюминием.

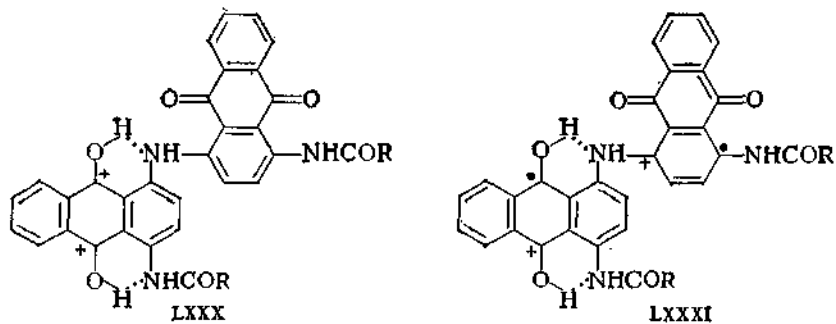
В результате изучения окисления 1-этоксинафталина и родственных соединений с образованием биарильных продуктов в различных условиях реакции Шолля были предложены [324] два дополняющих друг друга механизма, один из которых включает условные ионные промежуточные продукты, а другой — катион-радикальные. В этой же работе рассмотрено значение процессов переноса электрона в электрофильном ароматическом замещении.

В литературе не встречаются работы, посвященные изучению механизма превращения антримидов в карбазолы при нагревании с хлористым алюминием до 150—250 °С [325].

Антримиды, содержащие бензамидогруппы в 4- или 5-положениях (и антримиды из акридона XLIX), легко подвергаются циклизации до соответствующих карбазолов под действием концентрированной серной кислоты при 30 °С с последующим окислением водным хлоратом натрия или бихроматом и серной кислотой при 90 °С. Таким образом получено несколько ценных кубовых красителей [35, с. 1034, 1037].

ЭПР-спектр раствора антрахинона в концентрированной серной кислоте указывает на присутствие свободных радикалов [326]. Биантрон термохромен, это его свойство проявляется в концентрированной серной кислоте, что объясняется равновесием между протонированной молекулой и бирадикал-катионом. На основании этих наблюдений Брэдли [327] предположил, что циклизация 4,5-бис(бензамидо)антримиды до карбазола (С1 Кубовый коричневый 3; CI 69015) под действием концентрированной серной кислоты при 30 °С проходит через бирадикал-дикатион, в котором протонированы карбонильные группы, соседние с бензамидогруппами. Не существует, однако, никаких доказательств образования бирадикалов при растворении производных антрахинона в серной кислоте. Высказано предположение [328], что ЭПР-спектры в растворах серной кислоты обязаны своим происхождением продуктам окисления.

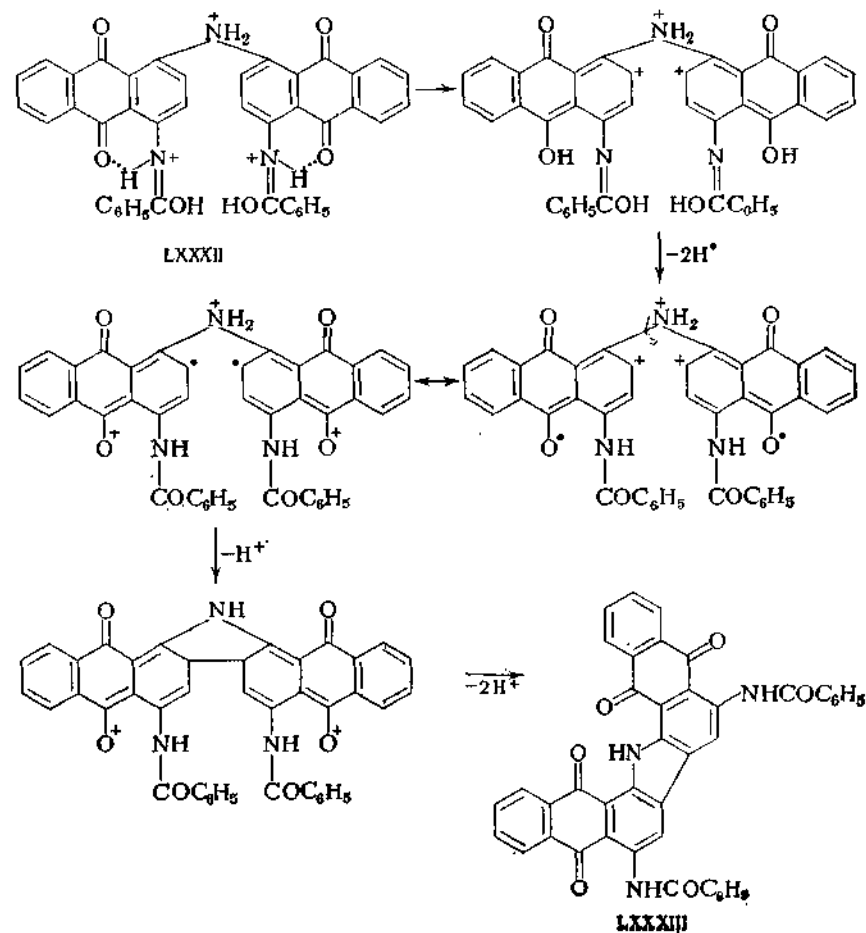
Согласно утверждению Гопалана и Сантанкара [329], для замыкания карбазольного цикла под действием серной кислоты [330] необходимо наличие двух ациламидогрупп в 4,4'-, 4,5'- или 5,5'-положениях; сильные электроакцепторные заместители в ацильной группе мешают циклизации. Эти авторы предложили механизм, в котором весьма маловероятный дикатион LXXX претерпевает внутримолекулярное диспропорционирование до LXXXI, циклизующегося с потерей двух протонов и, наконец, окисляющегося с образованием дифталонилкарбазола:



Хаммет и Дейруп [331] показали, что в растворе антрахинона в серной кислоте имеет место протолитическая реакция, причем протон присоединяется к одной из карбонильных групп. Кондукто-

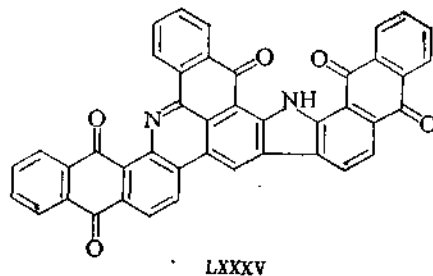
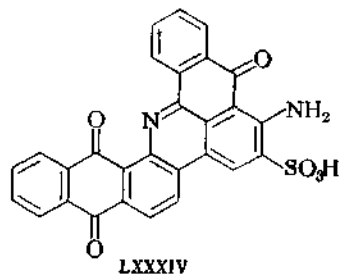
метрическое исследование растворов антримидов в серной кислоте [332] позволяет сделать заключение, что одна молекула антримиды присоединяет три протона; в первую очередь протонируется NH-группа.

При наличии в антримиде двух бензамидогрупп протонированию подвергаются, очевидно, амидные СО-группы. Таким образом, в растворе антримиды в серной кислоте можно предположить образование структуры LXXXII. Енолизация амидных групп, протонирование соседних хиноновых карбонил и дальнейшее окисление серной кислотой приводят в итоге к образованию карбазольного производного LXXXIII. Роль серной кислоты как окислителя подтверждается тем фактом, что горячая фосфорная кислота вызывает лишь гидролиз амидных групп, а не циклизацию до карбазола [333].



Плавнение с хлоридом алюминия в пиридине

Хлорид алюминия в пиридине представляет практический интерес для циклизации некоторых антримидов до карбазолов [334]. На основании данных термического анализа Вик [335] доказано существование комплекса (1:2). Он также подтвердил [336] возможность димеризации 1-аминоантрахинона до 1,1'-диамино-2,2'-биантрахинонила с 75% выходом сплавлением с хлористым алюминием во влажном пиридине при 80 °С в присутствии меди [337]. Вик обнаружил, что в безводных условиях 1-аминоантрахинон-2-сульфокислота образует с 70% выходом соответствующий 4,4'-биантрахинонил [338]. Продукт, получающийся с 40% выходом из смеси 1-аминоантрахинона и 1-аминоантрахинон-2-сульфокислоты, имеет строение LXXXIV; он содержит новый семифлавантроновый тип хромофора [339]. Ацилирование амина, получающегося при десульфировании, приводит к ценным пигментам и красителям [340]. Удаление NH_2 и SO_3H -групп дает продукт, кристаллизующийся в виде оливково-зеленых игл



При сплавлении 1-аминоантрахинона с хлористым алюминием в безводном пиридине выделен новый оранжевый кубовый краситель структуры LXXXV [337]. Виком было также показано, что имидазопиридиновое производное XXXIII может быть получено нагреванием 1-аминоантрахинона с хлористым алюминием и хлорным железом в пиридине или 1-амино-2-бромантрахинона с хлористым алюминием в пиридине.

Изучена циклизация 1-фениламиноантрахинонов до акридинов (церамидонинов) [35, с. 1423] или карбазолов с использованием хлористого алюминия в виде сплава с хлористым натрием или в пиридине [341]. Реакция в плаве дает высокий выход церамидонинов; исключение составляют *п*- и *м*-нитрофениламиноантрахиноны, которые образуют фталоилкарбазолы с одновременным восстановлением до амина и хлорированием.

ПРОИЗВОДНЫЕ АНТРОНА

ПИРАНТРОНЫ

Удобный путь получения пирантрона в кристаллическом виде с высокой степенью чистоты состоит в сплавлении смеси 2,2'-диметил-1,1'-биантрахинонила с 5% (масс.) сульфида натрия и этанольной гидроокиси калия в автоклаве. Продукт выделяется в виде лейкопроизводного, которое затем окисляют [342]. Количественный выход пирантрона достигается нагреванием 2,2'-диметил-1,1'-биантрахинонила с водной каустической содой и монометилловым эфиром диэтиленгликоля в особых условиях [343]. Конденсацией пирена с хлористым бензоилом получают 1,6- и 1,8-добензоильные производные; в качестве катализатора используют медный порошок. Оба дикетона дают пирантрон при циклизации Шюлля [344]. Дифторпирантрон, окрашивающий хлопок в чистый оранжевый цвет, получается с 50—60% выходом конденсацией пирена с *м*-фторбензоилхлоридом в присутствии хлористого алюминия [345]. При нагревании пирантрона с двуокисью селена в сплаве $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$ образуется оранжевый краситель, содержащий два атома селена и три атома хлора. Эта реакция применима как к гомоциклическим, так и к гетероциклическим хинонам [346]. Продукт конденсации дибромпирантрона с 1-аминоантрахинон-2-альдегидом в присутствии карбоната натрия и окиси меди в расплавленном нафталине, являющийся, по-видимому, производным акридина, окрашивает хлопок в красновато-коричневый цвет [337].

Пирантрон сублимируется в виде желтого или коричневого порошка в зависимости от вакуума и скорости нагревания. Эти две формы имеют одинаковое строение, но различную степень кристалличности и различные полупроводниковые свойства [348].

ДИБЕНЗОПИРЕНХИНОНЫ

Присутствие более чем 1% 1,8-изомера в 1,5-добензоилнафталине, вводимом в реакцию циклизации Шюлля, полностью уничтожает привлекательность оттенка CI Кубового желтого 4 (CI 59100) [35, с. 1094]. Желаемая степень чистоты может быть достигнута повторной промывкой хлорбензолом; контроль за качеством продукта осуществляется с помощью УФ- и видимого спектра поглощения в серной кислоте. Натриевая соль *м*-нитробензолсульфокислоты представляет собой подходящий окислитель в процессе циклизации. Бромирование кубового желтого 4 приводит к получению CI Кубового оранжевого I (CI 59105). Ориентация атомов брома зависит от условий бромирования [35, с. 1095]. Бромирование в олеуме дает смесь продуктов, из которой может быть выделен оранжевый кубовый краситель и значительно менее ценный желтый компонент. Разделение основано на растворимости последнего продукта в 93—97% серной кислоте [349]. При проведении

бромирования в расплаве хлористого алюминия и мочевины при 120°C атомы брома, по-видимому, вступают в 2,9-положения [350]. Бромидпроизводные могут быть получены обработкой бромированных соединений иодидами щелочных металлов в нитробензоле в присутствии меди или ее солей [351]. Индантреновый красно-коричневый (CI Кубовый коричневый 39; CI 59270) представляет собой продукт конденсации монобромпроизводного Кубового желтого 4 с 1-аминоантрахинон-2-альдегидом. Коричневые кубовые красители получают конденсацией дигалогенпроизводных Кубового желтого 4 с аминокридоном XLIX и последующей обработкой хлористым алюминием или его аддуктами с серной кислотой [352].

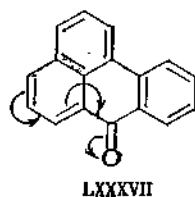
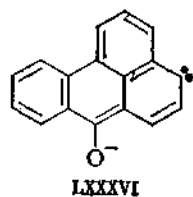
АНТАНТРОНЫ

Подобно бензантронну антантрон вступает в реакции нуклеофильного замещения; так, обработка гидроокисью калия и окислителем приводит к получению 3,9-дигидроксиантантрона [353]. CI Кубовый оранжевый 3 (CI 59300) [35, с. 1096] представляет собой 4,10-дибромпроизводное [354]. 4,10-Дибромантантроны и другие производные антантрона нашли применение в качестве компонентов смазок, устойчивых до 315°C [355].

ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗАНТРОНА

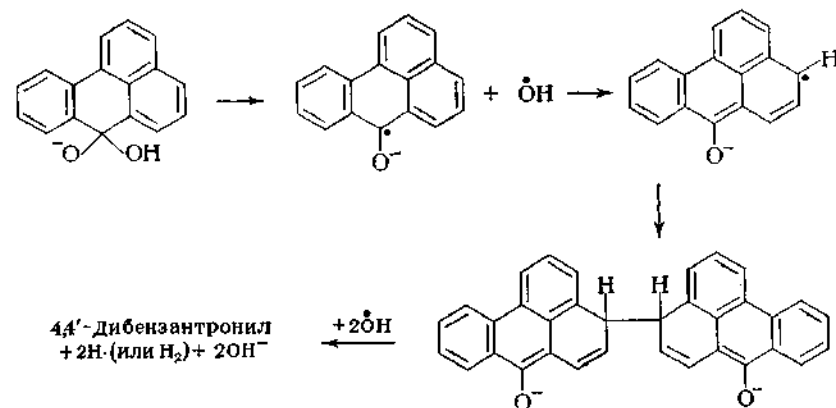
Виолантроны и изовиолантроны

Механизм образования виолантрона. Механизмы конденсации двух молекул бензантрона до 4,4'-дибензантронила (промежуточная стадия в синтезе виолантрона) при действии щелочи, предложенные разными авторами [356, 357], схожи в принципе [35, с. 1102—1104] и различаются лишь по терминологии [358]. Согласно принятому механизму карбен-анион LXXXVI вступает в реакцию Михаэля с бензантронном в виде сопряженного диена (LXXXVII)



Обработка бензантрона щелочью может привести к 4-гидроксибензантронну, 4,4'-дибензантронилу или виолантронну в зависимости от температуры, присутствия воды и окислителя или спирта. Так, 4-гидроксибензантрон образуется с 86% выходом при использовании бензантрона, хлората калия и 80% водной гидроокиси калия

при 250°C в автоклаве [39]. Все эти реакции, вероятно, протекают по радикальному механизму [359, 360]

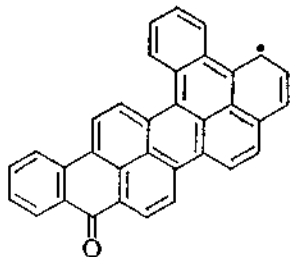


Методы получения. С бензантронном, важным и широко используемым промежуточным продуктом, следует обращаться с особой осторожностью, поскольку его пыль раздражает слизистые оболочки и может вызывать дерматиты, вероятно, аллергического характера. На лице и других открытых участках кожи у некоторых рабочих появляется темно-синяя пигментация, однако подобные наблюдения сделаны только в Индии. Возможно, определенную роль здесь играют влажность и солнечный свет; дальнейшие исследования не привели пока к более определенным заключениям [361]. Устранение пораженных рабочих от контакта с бензантронном приводит к постепенному исчезновению пигментации. Бензантрон не канцерогенен, и его минимальная летальная доза (ЛД₅₀, или доза, от которой погибают 50% животных в эксперименте) очень высока.

Продолжают появляться статьи и патенты, посвященные усовершенствованию существующих процессов, в частности повышению выходов. Удобным исходным продуктом для получения бензантронна является о-бензонлбензойная кислота; после циклизации в олеуме регулируют концентрацию серной кислоты и добавляют железный порошок (качество которого имеет большое значение) и глицерин. Рекомендуется добавление в реакционную смесь сульфата меди. Сырой бензантрон пригоден для получения CI Кубового синего 20 (CI 59800); для синтеза других красителей бензантрон необходимо очищать вакуум-возгонкой или экстракцией растворителями. Виолантрон получают с 80% выходом при сплавлении бензантронна со щелочью, ацетатом натрия и нитратом натрия в бифениле или 2(или 4)-гидроксибифениле [362]; использование

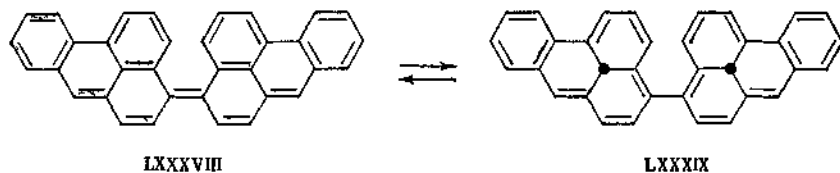
триэтанолamina или триэтиленгликоля повышает выход до 94—97%. Полиэтиленгликоли или их моноалкильные эфиры молекулярной массы 200—600, увеличивая текучесть плава, позволяют понизить температуру реакции и исключить стадию очистки [363]. 3,3'-Дибензантронил может быть превращен в виолантрон простым нагреванием в течение 10 мин при 380—390 °C в атмосфере азота [365]. Методы получения 3,3'-дибензантронилсульфида и его превращение в изовиолантрон описаны в ряде патентов [366].

В качестве побочного продукта при получении виолантрона образуется менее ценный краситель виолантрон В; ниже представлена предложенная для него структура [367]. Согласно ЭПР-спектру около 40% его молекул существуют в виде свободных радикалов, которые образуются путем отщепления атома водорода от CH_2 -группы [368]



Виолантрон В

Дибензантронилы. 3,3'-Дибензантронил высокой чистоты образуется с 85—90% выходом при добавлении полифосфорной кислоты к обычно применяемой смеси $\text{MnO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$ [369]. Дегидрирование 4,4'-дибензантронила дает желтое соединение LXXXVIII, которое проявляет термохромные свойства, образуя синюю форму LXXXIX; последняя в итоге превращается в виолантрон [370]

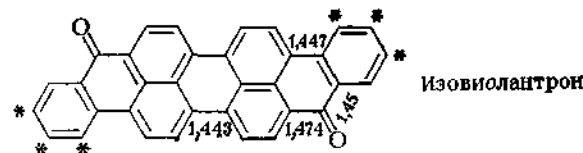


LXXXVIII

LXXXIX

Физические свойства. Виолантрон и изовиолантрон нашли применение в качестве модели угля в экспериментах по карбонизации, поэтому их кристаллические структуры хорошо изучены [371].

Они оказались очень похожими. Длина связей колеблется от 1,36 до 1,48 Å. Для молекулы изовиолантрона характерны значительные отклонения от планарности (углеродных атомов, помеченных звездочками и атомов кислорода)



Изовиолантрон

Если через суспензию виолантрона в хлороформе пропустить газообразный хлор, добавить щелочной раствор перекиси водорода и снова пропускать хлор, то наблюдается яркая красная хемилюминесценция [372]. Виолантрон при этом теряет электрон, образуя катион, который далее дает перекись; последняя, в свою очередь, отщепляет кислород с образованием триплетного бирадикала.

Спектрофотометрическое изучение изменений оттенков виолантрона и изовиолантрона на целлюлозных волокнах в зависимости от колебаний влажности и температуры привело к заключению, что водородные связи образуются быстрее, чем происходит агрегация молекул красителя [373].

Области применения. Помимо использования в текстильной промышленности виолантрон и изовиолантрон нашли применение для приготовления смазок, использующихся при температурах около 250 °C [374], для крашения анодированного алюминия [375], в качестве катализаторов при получении β -цианоэтилметилдихлорсилана [376], в конденсационных полимерах с Конго красным, обладающих полупроводниковыми свойствами [377]. Смесь виолантрона и кокса или графита после соответствующей обработки используется в ядерной энергетике [378].

Нитрованный виолантрон. Хроматографирование раствора нитрованного виолантрона (CI Кубовый зеленый 9; CI 59850) в *o*-дихлорбензоле при 110 °C на окиси алюминия позволяет выделить в качестве основного компонента кристаллический 16-нитровиолантрон. Положение нитрогруппы было доказано с помощью синтеза соответствующего амина. С этой целью было осуществлено щелочное плавление эквимолярной смеси бензантрона и 2-аминобензантрона; образующаяся смесь виолантрона, 16-аминовиолантрона и 16,17-диаминовиолантрона была разделена хроматографически [379]. Виолантрон может быть прониран в концентрированной или 100% серной кислоте с использованием азотной кислоты или нитрата натрия. В качестве катализатора можно применять ванадат аммония или растворимые в серной кислоте соли молибдена

[380]. В патентной литературе описано нитрование технического виолантрона (или виолантрона, содержащего изовиолантрон) в особых условиях с образованием продукта, содержащего 2,5—3,32% азота и применяющегося для получения черных кубовых красителей с улучшенными свойствами [381].

Производные аминовиолантрона. При конденсации 1 моль хлористого цианура с 1 моль аминодибензантрона и 1 моль этаноламина образуется кубовый краситель, который, вероятно, может давать химическую связь с волокном. Он образует на хлопке очень прочные выкраски от сине-серого до черного цветов из щелочно-гидросульфитного куба. Аналогично при использовании диэтанол-амина и дальнейшем сульфировании продукта получается краситель зеленовато-серого цвета с хорошими прочностными свойствами [382]. Замещение одного атома хлора в хлористом циануре или трихлор- или тетрахлорпиримидине аминовиолантроном, а других атомов хлора этаноламинами или ариламинами приводит к получению серых и черных красителей [383].

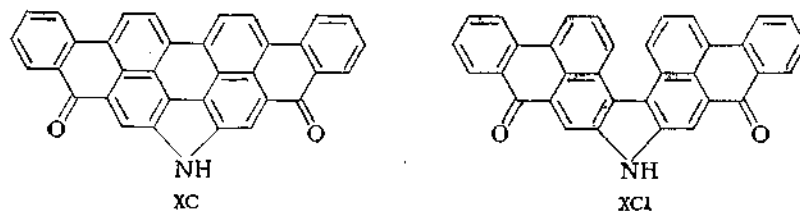
Аминовиолантрон и аминоизовиолантрон могут быть использованы в качестве промежуточных продуктов для получения прямых и активных красителей для хлопка [384].

Из множества патентов, защищающих производные аминовиолантронов, в качестве примеров можно выбрать конденсацию с 4-гидрокси-7,8-фталойлциннолинами [385], получение серо-синих азинов при обработке диметилсульфоксидом и щелочью [386], образование сложных карбазолов конденсацией с дибромацедиантроном [387], модификацию известных методов окисления или конденсации для превращения аминовиолантрона в серые и черные красители, не требующие окисления на волокне [388], получение зеленых красителей конденсацией с подходящими стильбеновыми производными [389].

Полнамины, образующиеся при нагревании бромпроизводных виолантрона и изовиолантрона (с числом атомов брома от 2 до 5) с аммиаком под давлением при 200 °С, представляют собой красители от красновато-серого до черного цветов [390].

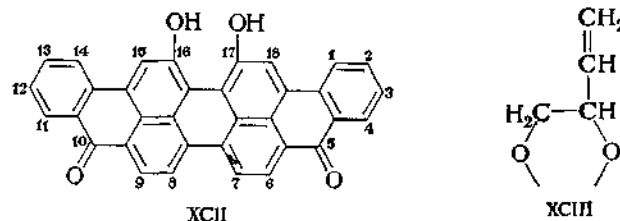
Индантреновый серый 3В. Обработка виолантрона гидроксил-амином и концентрированной серной кислотой приводит к получению кубового красителя Индантренового серого 3В (СІ Кубовый черный 16; СІ 59855) [391]. Фокс [392] предположил, что этот краситель представляет собой 16,17-диаминовиолантрон, однако последний был синтезирован. Он окрашивает хлопок в оливково-зеленый цвет, меняющийся до коричневого при обработке гипохлоритом [379]. Структура ХС, предложенная Кунцем [393], также мало правдоподобна, хотя для образования пиррольного цикла в молекуле виолантрона необходимы минимальные изменения длины связей и углов между ними. Соединение ХСІ, как оказалось, неспособно циклизироваться до ХС [394]. Для устаревшего красителя Индантренового серого 3G (СІ 59860) приведена структура [35,

с. 1109], которая, по-видимому, также далека от истины



16,17-Дигидроксивиолантрон и его эфиры. *Получение.* 16,17-Диметоксивиолантрон (СІ Кубовый зеленый I; СІ 59825) нашел широкое применение в промышленности. Продолжаются работы по усовершенствованию методов окисления 4,4'-добензантрона [395] или виолантрона до 16,17-дигидроксивиолантрона (ХСІІ) и О-алкилирования соединения ХСІІ. Предложен метод окисления виолантрона до ХСІІ с помощью бихромата калия в разбавленной серной кислоте [396].

Распространенными в промышленности красителями являются диметилэфир ХСІІ (СІ Кубовый зеленый I), диэтиловый эфир (СІ Кубовый зеленый 4; СІ 59835) и эфир ХСІІ с этиленгликолем (СІ Кубовый синий 16; СІ 71200) и множество других. В качестве интересного примера можно привести использование 4-хлор-1,2-бутадиена, который дает яркий зеленовато-синий краситель, содержащий группировку ХСІІІ. Бисгидроксиалкильные эфиры могут быть получены при использовании эпихлоргидрина и подобных алкилирующих агентов [398]. По утверждению Макса [399] краситель из 9,9-дихлорфлуорена обладает превосходной прочностью к хлору. Улучшенные кубовые красители неизвестной структуры образуются при конденсации ХСІІ с хлорацетоном, 2,3-эпоксибутаном и некоторыми другими соединениями в присутствии 99% серной кислоты [400].



Несколько патентов посвящено методам алкилирования (главным образом, метилирования) с предохранением от окисления и других побочных реакций, а также способам, обеспечивающим наиболее полное алкилирование [401]. Метилирование ХСІІ диметилсульфатом и карбонатом калия гладко протекает в различных растворителях, в том числе в нитробензоле, о-нитротолуоле,

ацетоне и метилэтилкетоне, хотя ХСII остается большей частью в суспензии. С целью предотвращения дегидрирования до дихинона можно добавить в реакционную массу диметиланилин или сульфоксилат формальдегида. Обычную обработку серной кислотой необходимо проводить с осторожностью и в присутствии борной кислоты, чтобы исключить возможность деметилирования. Найдено [402], что в процессе превращения виолантрона в 16,17-диметокси-производное в качестве побочных продуктов могут выступать 15,16,17-триметокси-, 15,16,17,18-тетраметокси-, 16-гидрокси-17-метокси- и 5,10,16,17-тетраметоксивиолантрон; образование первых двух продуктов нуждается в подтверждении.

Реакция получения CI Кубового синего 16 в значительной степени ускоряется при использовании дибромэтилена и триэтиламина [403].

В дибромпроизводном (CI Кубовый зеленый 2; CI 59830) 16,17-диметоксивиолантрона атомы брома, согласно данным ЯМР-спектра диметилового эфира лейкосоединения (см. стр. 115), расположены в 3,12-положениях.

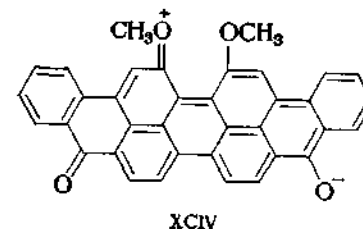
Строение, окраска и полупроводниковые свойства эфиров [404]. Строение и окраска 16,17-диметоксивиолантрона обсуждены в [35, с. 1472, 1473; 405] в связи со родством лейкопроизводного к целлюлозе. Ниже представлены электронные спектры поглощения других 16,17-производных виолантрона (в качестве растворителя использован *o*-хлорфенол) [406]:

Заместители в виолантроне	λ_1	ϵ_1	λ_2	ϵ_2	λ_3	ϵ_3
—	633	56 000	590	42 100	352	15 000
16-ОСН ₃	640	37 000	—	—	380	11 850
16,17-(ОСН ₃) ₂	680	35 650	—	—	395	14 550
16,17-(С ₂ H ₅ О ₂)	630	36 150	—	—	380	11 850
16,17-(С ₄ H ₉ О ₂)	655	38 600	—	—	390	14 700
16,17-(СН ₃) ₂	607	38 000	568	29 700	405	10 000
					390	9 500
7,8-(ОСН ₃) ₂	675	59 800	—	—	426	7 400
					390	7 800
3,12-(ОСН ₃) ₂	645	25 000	—	—	460	6 000

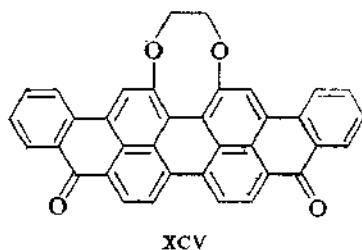
Синтез 16-метоксивиолантрона осуществляется подобно синтезу 16-аминовиолантрона: эквимолярная смесь бензантрона и 2-метоксибензантрона подвергается щелочному плавлению и 16-метокси-виолантрон отделяется от виолантрона и 16,17-диметоксивиолантрона с помощью хроматографии на окиси алюминия. 7,8-Диметоксивиолантрон был получен щелочным плавлением 5-метоксибензантрона, получающегося из 5-аминобензантрона [407] через 5-гидроксибензантрон [408]. 3,12-Диметоксивиолантрон образуется при щелочном плавлении 9-метоксибензантрона [409]. 16,17-Диметилвиолантрон синтезирован из 2-метилбензантрона как прямым щелочным плавлением, так и через 2,2'-диметил-3,3'-добензантронил [410]. 16,17-Диметилвиолантрон образует темно-синий куб, похожий

на куб диметоксивиолантрона; он окрашивает хлопок в фиолетово-синий цвет, более красный, чем у виолантрона, и сравнительно более устойчивый к действию воды. Продукт, образующийся при продолжительном нагревании 16,17-диметилвиолантрона в нитробензоле, дает синий куб, окрашивающий хлопок в слабый тусклый красный цвет. Присутствие окиси бария способствует образованию соединения, не содержащего азота, для которого предложена структура с новым циклом, образовавшимся за счет потери водорода 16,17-метильными группами.

Если предположить, что 16,17-диметоксивиолантрон имеет строение, при котором метоксильные группы остаются в плоскости всей ароматической системы, а центральные связи, соединяющие бензантроновые половинки молекулы, являются чисто ординарными, то расчетное расстояние между метоксильными атомами кислорода составит 1,5—1,6 Å. Однако, с учетом Ван-дер-Ваальсова радиуса кислорода, расстояние между двумя кислородными атомами должно быть не меньше 2,8 Å. Таким образом, в выбранной нами структуре должно наблюдаться сильное пространственное отталкивание между метоксильными группами. Вследствие этого кислородные атомы будут выведены из плоскости молекулы и ароматический остов по соседству с метоксильными группами может быть деформирован. Влияние этих двух факторов на высшие занятые и низшие незанятые π -электронные уровни молекулы должно выявляться при сравнении длинноволновых спектров поглощения 16,17-диметоксивиолантрона и виолантрона. Для 16-17-диметокси-виолантрона действие названных факторов выражается в гипсохромном и гипохромном сдвиге $\lambda_{\text{макс}}$. Метоксильная группа обладает слабым аукохромным эффектом. В случае 16,17-диметоксипроизводного этот эффект минимален вследствие слабого сопряжения метоксильных кислородов с ароматическими π -электронами. Взаимное отталкивание между метоксильными группами должно, очевидно, приводить к повышению энергетического уровня высшей занятой орбитали в основном состоянии, и это отталкивание будет значительно уменьшено в состоянии молекулы, которому соответствует структура ХСIV. Вклад указанной структуры должен быть существен вследствие притяжения положительно заряженного кислорода и свободных электронов соседнего кислородного атома, чему способствует близость двух метоксильных групп.



В связи с рассматриваемым вопросом представляет интерес строение CI Кубового синего 16 (CI 71200), образующегося при действии дибромэтана на 16,17-дигидроксивиолантрон. Для этого красителя была предложена димерная структура [35, с. 1113]. В новом издании Colour Index фигурирует мономерное соединение XCV с примечанием, что димерная формула, постулированная для этого красителя, оказалась некорректной. После публикации работ по другим эфирам мономерная структура стала очевидной [411]. Были синтезированы полиметиленовые эфиры 16,17-дигидроксивиолантрона, в которых количество метиленовых групп увеличивалось от 2 до 3, 4 и 6. Окраска полученных эфиров меняется от темно-синей для этиленового эфира до зелено-синей, сине-зеленой и тусклой зеленой



Кислородные атомы в 16,17-положениях должны быть удалены друг от друга на расстояние порядка Ван-дер-Ваальсова диаметра, что достигается выведением одного кислорода из плоскости ароматической системы. При этом не возникает никаких препятствий для связывания их этиленовым мостиком. Нетрудно заметить, что при введении этиленового мостика орбиталь кислородной пары электронов становится почти параллельной плоскости ароматического остова. Естественно, кислородные электроны не могут участвовать в π -электронном резонансе системы, поэтому длинноволновые спектры поглощения этиленового эфира и незамещенного производного весьма близки. В случае эфира наблюдается лишь очень небольшой гипсохромный сдвиг, являющийся результатом деформации ароматического скелета. При увеличении длины цепочки, связывающей кислородные атомы, длинноволновый спектр поглощения циклического производного приближается к спектру 16,17-диметоксивиолантрона, поскольку длинная полиметиленовая цепочка дает возможность C—O-связи принять конформацию, близкую к таковой для 16,17-диметоксипроизводного.

Мономерная структура подтверждается также масс-спектром диметилового эфира лейкосоединения [412] и с помощью ЯМР-спектроскопии.

В ходе интенсивного изучения органических полупроводников Инокучи и Акамату [413] определили энергию активации E и удель-

ное сопротивление ρ_0 , большого числа полициклических ароматических соединений. Они пришли к следующему обобщению: удельная электропроводность возрастает с увеличением степени конденсации ароматических колец; хиноны обладают большей удельной электропроводностью по сравнению с соответствующими углеводородами, пиридиновое кольцо — более высокой, чем бензольное кольцо. Хотя для хинонов характерно очень низкое значение ρ_0 по сравнению с соответствующими углеводородами, различия в энергиях активации весьма незначительны. Передаче электронов от молекулы к молекуле способствуют, по-видимому, карбонильные атомы кислорода.

Значения удельного сопротивления для виолантрона и его производных находятся в пределах, позволяющих получить высокую точность измерений в условиях лабораторных экспериментов. Этот факт, а также доступность производных виолантрона делает их удобными для изучения связи между молекулярной структурой, светопоглощением и полупроводниковыми свойствами.

Под энергией активации обычно понимают минимальную энергию, необходимую для создания в веществе свободных переносчиков электрических зарядов. Удельная электропроводность определяется числом свободных переносчиков и их подвижностью.

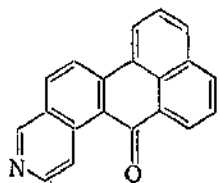
Значения энергии активации и удельного сопротивления виолантрона и его производных приведены ниже:

Заместители в виолантроне	λ_{max}	E , эВ	ρ_0 , Ом·см
—	633	0,40	$6,1 \cdot 10^4$
16-OCH ₃	640	0,64	$2,2 \cdot 10^3$
16,17-(OCH ₃) ₂	680	0,85	5,9
16,17-(C ₂ H ₄ O ₂)	630	0,63	$1,6 \cdot 10^3$
16,17-(C ₄ H ₈ O ₂)	665	0,82	2,3

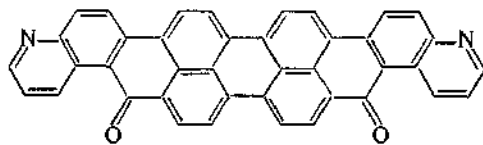
Как видно из приведенных данных, энергия активации возрастает от виолантрона до 16-метокси- и 16,17-диметоксипроизводного; далее ее значение падает для 16,17-этилендиоксидвиолантрона, но снова возрастает для бутилендиоксидвиолантрона. Качественно такие же изменения наблюдаются для максимума поглощения этих соединений в растворе. Таким образом, структурные изменения, вызывающие батохромный или гипсохромный сдвиги максимума поглощения, являются причиной повышения или понижения (соответственно) ΔE — поведение, противоречащее первоначальным наблюдениям. Батохромный сдвиг означает, что энергетический интервал между основным и возбужденным состояниями, определяющий ΔE оптического перехода, уменьшается. Это, в свою очередь, обычно означает уменьшение энергии активации для полупроводников, что и подтверждено на практике для некоторых серий соединений. В полиаценовой серии, например, увеличение размера молекулы приводит к уменьшению как энергии, соответствующей

оптическому поглощению, так и энергии активации полупроводника. Эли и Парфит [415] выдвинули предположение, что энергетический интервал полупроводимости должен быть приблизительно равен энергии оптического перехода. Это может выполняться лишь при условии, что ΔE перехода электрона с высшего занятого уровня на низший незанятый уровень не превышает ΔE его перехода к соседней молекуле. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что замещение 16,17-положений в виолантроне вводит дополнительные стерические факторы, увеличивающие энергию перехода возбужденного электрона к соседней молекуле.

Цианантрон. Цианантрон (СI 68705)— устаревший краситель, однако он представляет интерес в качестве полупроводника. По данным Акамату и Инокучи [416] цианантрон обладает наибольшей удельной электропроводностью из всех известных индивидуальных органических соединений. По удельной электропроводности он близок к селену, который является типичным неорганическим полупроводником. Соединение, названное Балли бензантронхинолином [35, с. 1120], имеет строение ХСVI; цианантрон прилисывают структуру ХСVII по аналогии с образованием виолантрона из бензантрона [417]



XCVI



XCVII

Брэдли и Сатклифф [418] осуществили синтез цианантрона, лишь слегка изменив условия, описанные Балли. С целью очистки полученного черного продукта была проведена экстракция трихлорбензолом и фенолом, растворимая фракция разделена хроматографически. Таким образом было выделено очень небольшое количество чистого красителя. По поведению в концентрированной серной кислоте и по спектрам поглощения он скорее напоминает производные изовиолантрона, а не виолантрона. Авторами было высказано предположение, что цианантрон имеет изовиолантроновую структуру. При этом они не исключают присутствия соединения ХСVII в цианантроне.

Анни [419] обнаружил, что образец Цианантрона О, полученный фирмой FBy, содержит 14% растворимой в ацетоне фракции. Хроматография бензольного раствора на окиси алюминия позволяет выделить 4(N),5-пиридинобензантрон, 1-азанафтацен-6,11-дион, 2-амиоантрахинон и несколько неидентифицированных фракций. Остаток представляет собой смесь кубующейся (47%) и некубую-

щейся (35%) фракций, которые не удается перекристаллизовать. Обе фракции дают сходные цветные реакции, однако их спектры поглощения в серной кислоте различны в области за 770 нм. Кубующаяся фракция имеет максимум поглощения при 880 нм; спектр виолантрона в серной кислоте имеет пик при 848 нм, тогда как изовиолантрон не обнаруживает поглощения за 790 нм. Из всего сказанного можно сделать вывод, что цианантрон содержит дипиридинпроизводные как виолантрона, так и изовиолантрона.

Другие производные виолантрона и изовиолантрона. Хлорирование виолантрона в о-дихлорбензоле при 140—145 °С ускоряется добавлением хлористого натрия; для получения тетрахлорпроизводного реакцию необходимо вести в течение 16 ч [420]. Галогенирование, алкилирование и другие реакции соединений типа виолантрона и изовиолантрона могут быть проведены в смеси хлористого алюминия и 10—13% ацетамида, диметилформамида, мочевины и других производных [421]. Посредством бромирования в расплаве $AlCl_3$ —NaCl можно ввести вплоть до пяти атомов брома [422].

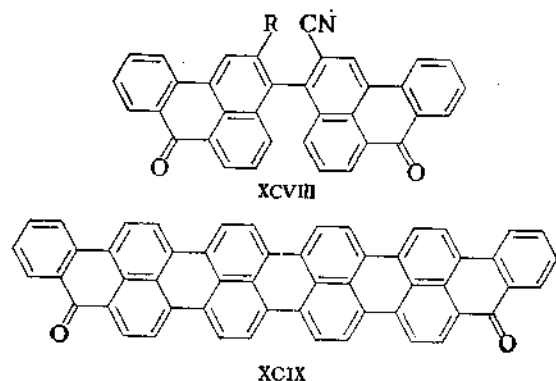
Гексадекахлорвиолантрон может быть получен хлорированием при 100—250 °С и 5 МПа в присутствии галогенидов металлов IV группы [423]. С-Алкилирование виолантрона и изовиолантрона приводит к получению темно-синих и фиолетовых красителей [424]. Перфторалкильные производные виолантрона и дихлоризовиолантрона используются для окраски тефлона [425]. Смесь диметилтерефталата (120 ч.), диметилового эфира виолантрон-3,12-дикарбоновой кислоты (0,026 ч.), этиленгликоля (100 ч.) и окиси магния (0,024 ч.) при нагревании до кипения и дальнейшей обработке дает пурпурно-красное полиэфирное волокно [426]. Сложные кубовые красители, не имеющие, однако, большого практического значения, получают конденсацией галогенированного виолантрона или изовиолантрона с ароматическими аминами (амиоантрахинонами, амиоантрахиноновыми производными и т. д.), при необходимости— с последующей циклизацией.

Хлорметилированию посвящено большое число патентов, некоторые из них защищают получение кубовых красителей конденсацией хлорметильных групп [428]. Пиридиновая соль бис(хлорметил)изовиолантрона обладает бактерицидными, фунгицидными и инсектицидными свойствами [429].

Введение гидрофильных групп (например, $SO_2NHCH_2CH_2OSO_3Na$) в виолантрон и особенно в изовиолантрон является объектом нескольких патентов (см. стр. 113).

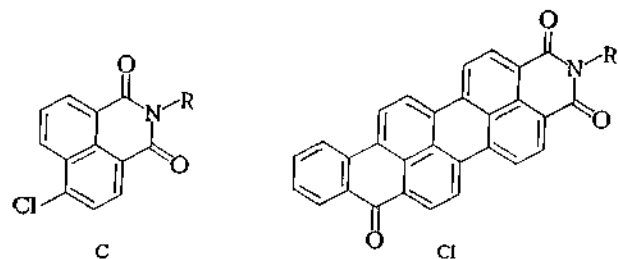
Конденсация 9-метиленантрона [35, с. 1101, 1102] с $RCH=CHCN$ ($R=H, CH_3$ или CN) приводит к получению 3,3'-добензантронидов (ХСVIII), которые могут быть циклизованы с помощью спиртовой гидроокиси калия при 120 °С до соответствующих виолантронов, представляющих собой, в основном, синие

красители для хлопка [430]



Синтезированы различные бензобензантроны и соответствующие виолантроны и изовиолантроны, однако среди них не обнаружено кубовых красителей с ценными свойствами [431]. 1,12-Бензопериленовый аналог виолантрона может быть получен по реакции Дильса — Альдера из метиленаантрона и 1,3-циклогексадиена с последующим щелочным плавлением и дегидрированием. Галогенирование продукта дает красители цветов от красного до бордо [432]. Получены кватериленовые аналоги виолантрона (виолонгтрон XCVIII) и изовиолантрона (изовиолонгтрон) [433]. Они с трудом кубуются и не обладают красящими свойствами. Предполагается, что в качестве полупроводников они значительно превосходят виолантрон и изовиолантрон. Они дают ЭПР-сигналы со спиновой концентрацией $7,0 \cdot 10^{18}/\text{г}$ и $3,5 \cdot 10^{18}/\text{г}$.

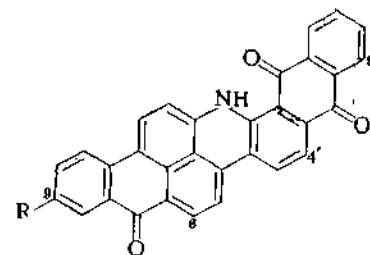
Другие производные бензантрона. Бензоилленпериленовые красители (CI) синтезированы с невысоким выходом конденсацией бензантрона с *N*-алкил-4-хлорнафталимидами (С). *n*-Пропилпроизводное дает на хлопке яркие синеватые выкраски



Аналоги CI Кубового зеленого 3 (CI 69500) из 1-азабензантрона и из 1-азаантрахинона представляют собой зеленовато-синий и

соответственно глубокий черный красители [435]

CI Кубовый зеленый 3 (R=H)
CI Кубовый черный 25 (R=A—NH)

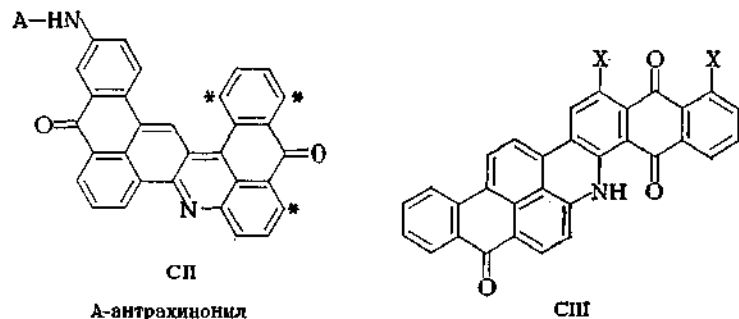


Кубовые красители типа CI Кубового зеленого 3 и CI Кубового черного 25 (CI 69525) получают циклизацией 3(α -антрахинонил-амино)бензантрона и его производных до акридинов [35, с. 1121, 1122]; они являются объектами большого числа патентов. После бромирования бензантрона в нитробензоле до 3-бром- или 3,9-дибромпроизводных продукт может быть непосредственно обработан смесью 1-аминоантрахинона, окиси меди и ацетатов кислоты; получающиеся соединения используются для приготовления кубовых красителей [436]. Так, оливково-зеленые кубовые красители с превосходной устойчивостью к стирке получают введением сульфонамидных групп (SO_2NHR , SO_2NR_2) [437]. Сине-серый краситель образуется в результате конденсации смеси моно- и дихлорбензантронов с 1-аминоантрахиноном в присутствии медного порошка с последующей перегонкой с водяным паром и сплавлением продукта с метанольной гидроокисью калия при 135—140°C [438]. Введение α -антрахинониламиногруппы в 6-положение бензантронного ядра Кубового зеленого 3 дает кубовые красители от оливково-зеленого до зеленого, обладающие превосходной светопрочностью и более чистыми оттенками по сравнению с красителями, содержащими ациламидогруппы в антрахиноновой части молекулы [439]. Бромирование 6,11-дихлорбензантрона, который может быть получен из 1,5-дихлорантрахинона, дает 3,6-дибром-11-хлорбензантрон. Последний применяется для синтеза производных Кубового зеленого 3, содержащих антрахинониламино-, фениламино-, бензамидо- и другие группы в 6-положении [440]. Введение *o*-метоксисбензамидогруппы в 4'-положение Кубового зеленого 3 приводит к получению оливковых красителей, пригодных для окраски военной формы, поскольку они обладают высокими прочностными свойствами и низким коэффициентом отражения инфракрасного излучения [441]. Продукт, получающийся при конденсации 4'-аминопроизводного Кубового зеленого 3 с 1-аминоантрахинон-2-карбонилхлоридом, окрашивает хлопок в каштановый цвет с превосходной прочностью. Краситель с успехом применяется также в текстильной печати. Необходимо особо отметить значительный гипсохромный сдвиг от оливково-зеленого до каштанового оттенка [442].

Аннелирование 2-фенилтиазола с Кубовым зеленым 3 в 5',6'-положениях дает краситель хаки [443].

Циклизация Кубового черного 25 до карбазола может быть осуществлена нагреванием с хлоридом алюминия в мочеине при 100°C. При добавлении галогена последний одновременно входит в ядро; таким образом получают кубовые красители от хаки до оливково-зеленого [445].

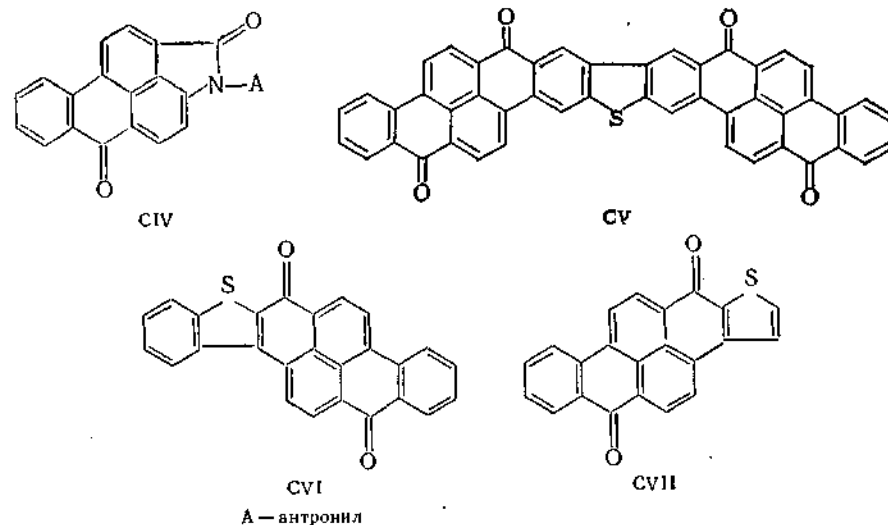
При нагревании продукта конденсации 3,9-дибромбензантрона и 2 моль 1-аминоантрахинона с гидроокисью калия в изобутиловом спирте образуется Кубовый черный 25. Однако, если циклизацию проводить в серной или полифосфорной кислотах при 50—155°C, получается новое акридиновое производное СII. Коричневые или черно-коричневые красители этого типа, содержащие антрахинониламиногруппу в одном из отмеченных звездочками положений, обладают превосходной растворимостью в виде лейко соединений, а их устойчивость, особенно к отбеливателям, позволяет заменять ими более дорогие карбазольные и обычные акридиновые кубовые красители сравнимых оттенков [446].



Обработка незамещенных в 4-положении производных бензантрона аминоантрахинонами и порошком гидроокиси калия в диметилсульфоксиде при 20—25°C в течение 6 ч приводит к получению 4-антрахиониламинобензантронов с 90% выходом [447]. Описан изомер Кубового зеленого 3 (CIII), получающийся из 4-аминобензантрона, а также его производные, в которых один из X представляет собой AgCONH-группу. Для этих красителей характерны различные оттенки зеленого цвета. Галогенирование дает синевато-оливковый и оливково-зеленый красители [448].

В результате нагревания амида бензантрон-3-карбоновой кислоты и 1-аминоантрахинона с карбонатом калия в бензофеноне при 250°C образуется соединение CIV, окрашивающее хлопок в фиолетовый цвет из оливково-зеленого куба. Яркий оранжевый краситель CV может быть получен из бензантрон-3-карбонилхлорида и дифениленсульфида последовательным проведением реакций Фриделя—Крафтса и Шолля [450]. Замена в этом процессе дифениленсульфида тионафеном приводит к получению устойчи-

вого к хлору оранжевого красителя CVI



Конденсация 9-бромбензантрон-3-карбонилхлорида с 2 моль 1-аминоантрахинона и последующая обработка спиртовой гидроокисью калия при 100—200°C дает прочный серый кубовый краситель. В результате дальнейшей обработки серной или полифосфорной кислотами или расплавом $AlCl_3 - NaCl$ при 200°C образуются оливково-зеленые красители [451]. Судьба амидных групп в процессе воздействия сильными щелочами и кислотами, а также строение продуктов не выяснены [415а].

2-Этил-1-нитроантрахинон может быть превращен в 2-ацетил-1-бромантрахинон, конденсация которого с 3-аминобензантроном приводит к образованию ценного желтого кубового красителя [452]. Продукт конденсации 1-аминоантрахинона с 3-хлорбензантрон-9-альдегидом (из 9-хлорметильного производного) представляет собой прочный желтый кубовый краситель [453].

Конденсация незамещенного в 1- и 2-положениях 9-метилена-10-антрона с 2-тиенилвинилкетонем и дальнейшая циклизация при помощи хлористого алюминия и двуокиси марганца дает соединение CVII и его производные, являющиеся кубовыми красителями горячего крашения от желтого до оранжевого цветов [454].

РАЗНЫЕ ГОМОЦИКЛИЧЕСКИЕ ХИНОНЫ

Ацедиантроны

С помощью рентгеноструктурного анализа для ацедиантрона была подтверждена структура Клара [35, с. 1127; 455]. Были измерены длины связей и углы необычных пятичленных колец.

Результаты измерений хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа и квантовомеханическими расчетами. Исключение составляет связь, общая для двух пятичленных колец. Ее расчетная длина составляет 1,44 Å, тогда как в результате измерений получено значение 1,59 Å.

Найдено [456], что метод Клара [457] получения бис(антронилиден)этана [35, с. 1127, 1128] из антрона и хлораля дает хорошие результаты как в отношении выхода, так и в отношении чистоты при использовании в качестве конденсирующего средства серной кислоты вместо двухлористого олова. Циклизация до ацедиантрона осуществляется по методу Клара кипячением промежуточного продукта с хлористым бензоилом в нитробензоле.

Конденсация антрона и глиоксаля с образованием бис(антронилиден)этана может быть проведена в одну или в две стадии, причем на первой образуется гликоль, который затем дегидратируют [458]. Бис(антронилиден)этан можно одновременно окислить и пробромировать до тетрабромпроизводного, которое далее может быть циклизовано в кипящем нитробензоле до ацедиантрона. Продукт представляет собой красно-коричневый кубовый краситель, применяющийся также в качестве промежуточного продукта для дальнейшей конденсации с 1-аминоантрахиноном. Антримид окрашивает хлопок в синева-серый, а соответствующий карбазол — в красновато-серый оттенки [459]. Антримиды из моно- или дибромацедиантрона и α-аминоантрахинонов представляют собой коричневые кубовые красители. Они могут быть превращены в карбазолы с помощью хлорсульфоновой кислоты или хлористого алюминия [460]. Положение атомов брома имеет большое значение, поскольку антримид и соответствующий карбазол, получающиеся при конденсации дибромацедиантрона из 2-бром-9-антрона с 1-аминоантрахиноном, дают на хлопке сине-серые выкраски [461].

В ацедиантрон могут быть введены одна или несколько аминогрупп нитрованием и восстановлением или действием гидроксил-амин в присутствии сульфата железа (II). Ацилирование аминоксидных производных дает красновато-коричневые кубовые красители [462, 463]. Продукты конденсации моноамин с 2,7-дихлорантрахиноном или 4,10-дибромантранином образуют на хлопке красновато-коричневые или темные оливково-коричневые выкраски [463, 464].

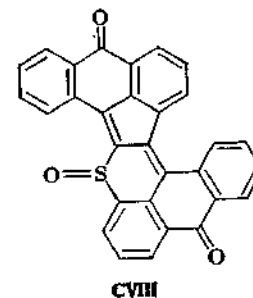
Конденсация дихлорацедиантрона из 1-хлор-9-антрона с 2 моль аминоксидона XLIX или его тиаксантонового аналога дает прочные красители от серого до оливково-зеленого [465].

Прочные красно-коричневые ацедиантроновые красители для печати получают из 2-метилантрахинона и бромпроизводных [466]. Ацедиантроновый аналог из 1,2-бензо-9-антрона окрашивает хлопок в прочный фиолетово-коричневый цвет [467].

Бис(антронилиден)этилен вступает в реакцию с диенофилами, давая пигменты или промежуточные продукты для получения кра-

сителей. Продукт присоединения с малеиновым ангидридом представляет собой оливково-желтый пигмент [468].

Красно-фиолетовые кубовые красители [469], образующиеся из продуктов конденсации антронов и глиоксаля при щелочном плавлении, могут быть превращены в новые оливковые и зеленые кубовые красители обработкой серой, галогенидами серы или сульфидами щелочных металлов в присутствии хлористого алюминия или серной кислоты [470]. Введение серы в бис(антронилиден)этилен с помощью серы и сульфида натрия в спирте при 80—105°C и последующее окисление приводит к получению продукта, окрашивающего хлопок в розовый цвет из красного куба [471]. При обработке бис(антронилиден)этилена хлористым алюминием и хлористым тиоилом (с добавлением или без добавления полухлористой серы) при 20—25°C образуются кубовые красители от желто-оливкового до желто-зеленого [472]. Получаемый таким образом Индантреновый желто-зеленый GC является трихлорпроизводным соединения CVIII



CVIII

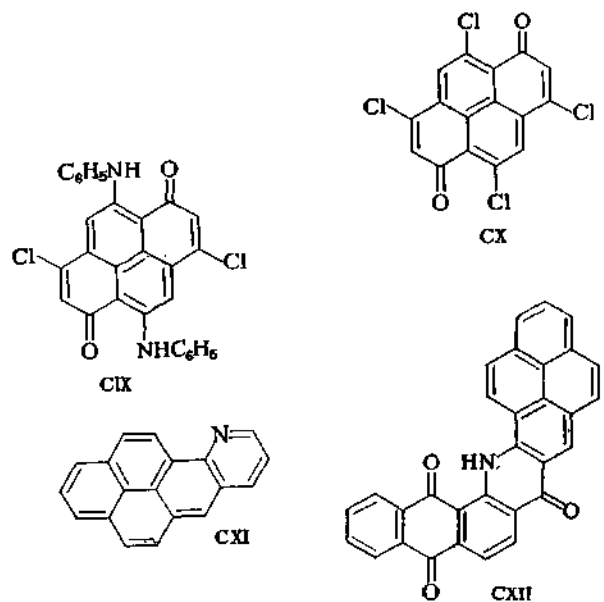
Производные пирена, хризена и флуорантена

Пирен, хризен и флуорантен рекомендованы в качестве исходных материалов для кубовых красителей [35, с. 1086]. Обзор исследований фирмы СІВА в этой области составил Холбро [473, 474]. Поскольку раньше эти полициклические углеводороды были значительно дороже антрацена или антрахинона, их можно было использовать только для получения красителей с особо ценными свойствами, например с большой красящей способностью, новыми оттенками или с необычной прочностью. В настоящее время положение изменилось: пирен и флуорантен 98—100% чистоты имеют почти такую же цену, как и 99—100% антрацен.

Прямой краситель для хлопка, содержащий диоксазиновый цикл, Сириус светло-синий F3GL и растормымый кубовый краситель Антразолевый зеленый I3G упоминаются в [35, с. 1086]. Родственный кубовый краситель СІХ получают окислением гексахлорпирена до тетрахлорхинона СХ, который далее конденсируют

с анилином. Конденсация с *m*-хлоранилином дает Индантеновый бриллиантовый зеленый НЗГ (СI Кубовый зеленый 24). Кубовыми красителями являются ацилампиренхиноны. Так, в результате бромирования пирен-1,6-хинона в хлорсульфоновой кислоте образуются 2-бром- и 2,7-дибромпроизводные, которые можно ввести в реакцию с бензамидами [475]. Кубовые красители неизвестного строения получают обработкой тетрахлорпиренов хлористым алюминием при 100 °С или более высокой температуре и далее горячим олеумом [476].

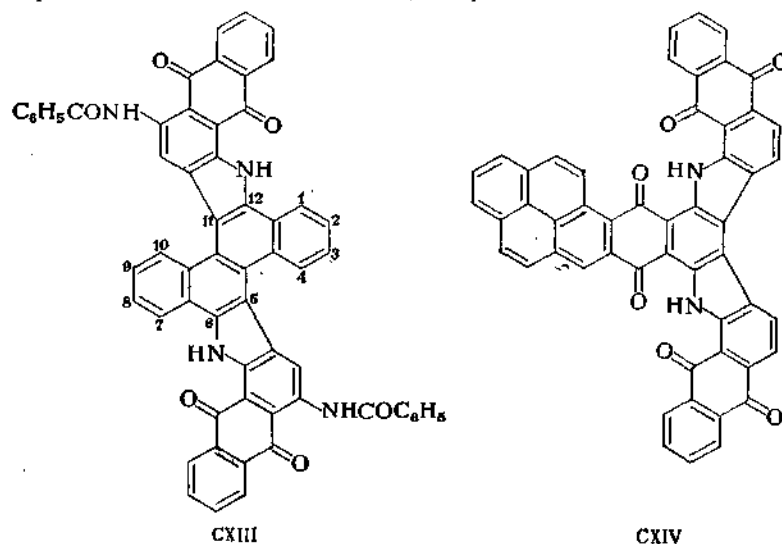
1-Пиренолин (CXI), получаемый по реакции Скраупа из 1-аминопирена, представляет интерес в качестве промежуточного продукта; продукт его конденсации с фталевым ангидридом, например, представляет собой красный кубовый краситель. Любопытно сравнить оттенки зеленого акридона CXII и красно-фиолетового акридона XLVIII [473]



Полициклические углеводороды особенно ценны для синтезов кубовых красителей и пигментов, содержащих карбазольные ядра. Продукт конденсации 6,12-дибромхризена с 2 моль 1-амино-4-бензамидоантрахинона представляет собой синий пигмент; он может быть циклизирован в серной кислоте при комнатной температуре до дикарбазола CXIII, окрашивающего хлопок в очень прочный красно-коричневый цвет [473, 477].

Соединение CXIV образует прочные оливково-коричневые выкраски; его получают конденсацией пирена с 3,6-дихлорфталевым ангидридом, конденсацией дихлорфталонилпирена с 2 моль α -ами-

ноантрахинона и циклизацией до дикарбазола [473]

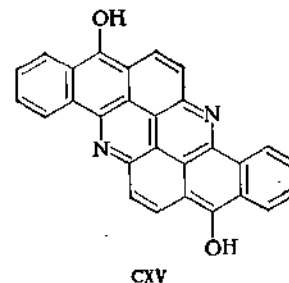


Нейтральный желтый краситель с очень хорошей устойчивостью ко всем воздействиям образуется в результате конденсации флуорантен-3,8-дикарбоновой кислоты с 1-амино-5-бензамидоантрахиноном [473].

1,8-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АНТРОНА

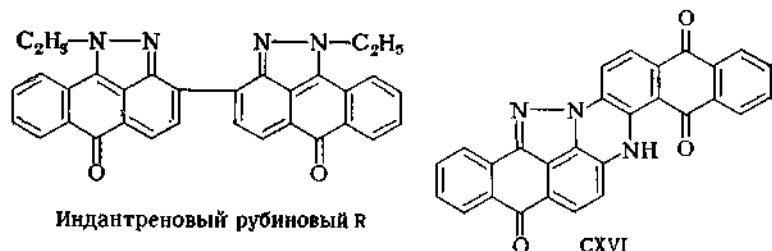
Флавантроны

Кристаллическая структура флавантрона была определена с помощью рентгеноструктурного метода [478]. Изучены фототропные свойства флавантрона [479]. Аоки [480] высказал предположение, что лейкофлавантрон имеет строение CXV [35, с. 1133], поскольку спектры поглощения его дибензоата и 8,16-диазапирантрена почти идентичны



Пиразолантрон. Цибановый красный 2В (СI Кубовый красный 34; СI 70330) представляет собой *N,N'*-бисалкоксиалкильное или *N,N'*-бис-втор-алкильное производное. Пиразолантронного

желтого [35, с. 1136], однако этот краситель не применяется в промышленности. Этилирование Пиразолантронового желтого приводит к получению CI Кубового красного 13 (Индантроновый рубиновый R; CI 70320), имеющего следующее строение [481]:



Индантроновый рубиновый R

CXVI

Продукт взаимодействия акрилонитрила с Пиразолантроновым желтым (цианозетильный аналог CI Кубового красного 13) образует на хлопке интенсивно-красные выкраски [482].

Предполагается, что циклизация 2-(3-бензантронил)пиразолантрона под действием щелочи до CI Кубового синего 25 (Индантроновый темно-синий R; CI 70500) [35, с. 1138] происходит по ионному механизму, однако доказательства не представляются убедительными [483]. Синий краситель CXVII, образующийся при конденсации пиразолантрона с 1-амино-2-бромантрахиноном и нагревании продукта с этанольной гидроокисью калия, обладает повышенной устойчивостью к хлору (которая может быть улучшена дальнейшим галогенированием) по сравнению с индантроном [484]. Конденсация 4-хлорнафталимиды (в котором NH может быть заменена на NC_6H_5 или $\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -*n*) с пиразолантроном и последующей циклизацией дает красители от красно-фиолетового до красно-коричневого [485].

В результате обработки 4-, 5- или 8-нитроантрахинон-1-сульфокислот гидразином при 70—120 °C образуются соответствующие аминопиразолантроны [486].

Взаимодействие эквимольных количеств пиразолантрона и изотиазолантрона приводит к получению желтого красителя [487]. 3-Тетрагидрофуриловый аналог Кубового красного 13 обладает ярким желтым оттенком [488]. Описан процесс получения печатной пасты из изопропилового аналога [489]. Красные кубовые красители могут быть приготовлены димеризацией пиразолантрона (и его *N*-алкильных производных) через азогруппу в 3,3'-положениях [490].

Использование 2-этилбензантрона в процессе получения Кубового синего 25 дает более синий краситель, который может быть прогалогенирован [491]. 4-Фенилбензантрон приводит к чистым зеленовато-синим красителям [492]. Если аналог Кубового синего 25, получающийся из 1-хлор-5-бензамидоантрахинона и гидразина, подвергнуть гидролизу и затем проацилировать аминогруппу

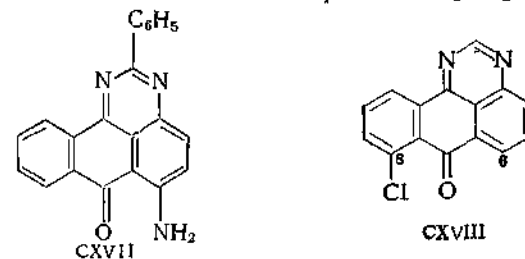
1-аминоантрахинон-2-карбонилхлоридом, образуется синевато-серый краситель, с помощью которого можно получить глубокие черные выкраски с очень высокой устойчивостью ко всем воздействиям [493]. Аналоги кубового синего 25, образующиеся путем конденсации двух изомерных пиразольных производных из 1,2-бензантрахинона с 3-бромбензантроном, окрашивают хлопок в зеленовато-синий цвет; галогенирование позволяет получить более синие оттенки [494].

Пиримидантроны

Аминоантрахиноны, ацилированные пиримидантронкарбоновыми кислотами. Индантроновый желтый 7GK (CI Кубовый желтый 29; CI 68400) и 4GK (CI Кубовый желтый 31; CI 68405) представляют собой соответственно *n*-хлорбензоильное и 2,5-дихлорбензоильное производные 6- и 8-аминопиримидантрона [35, с. 1140]. Раньше они представляли особый интерес в качестве желтых красителей, не ослабляющих волокно при инсоляции; в настоящее время их значение в промышленности невелико.

Пиримидантроны могут быть получены с 90% выходом нагреванием α -аминоантрахинонов с формамидом и небольшим количеством ванадата аммония в нитробензоле. Замена формамида мочевиной или цианамидом приводит к образованию соответствующих 2-гидрокси- и 2-аминопиримидантронов с 89—99% выходом [495]. Удобный способ приготовления производных пиримидантрона состоит в обработке подходящих замещенных 1-аминоантрахинона диметилформамидом и хлорокисью фосфора с образованием хло-

риды *N,N*-диметилформамидия $[\text{A}-\text{NHCN}=\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-]$, который далее подвергают воздействию ацетата аммония в растворителе [496]. Соединения типа CXVIII, образующиеся при нагревании 1,4-диаминоантрахинона с бензонитрилом и *n*-толуолсульфокислотой в трихлорбензоле при 190 °C, используются в качестве промежуточных продуктов, дисперсных красителей и пигментов; кубовые красители получают арилированием аминогруппы [497]. Конденсация 2 моль 8-аминопиримидантрона с 1 моль 2,5-диметокситерфталонилхлорида приводит к образованию прочного желтого красителя [498]. Яркий желтый краситель может быть получен при конденсации 4,4'-(*n*-карбоксифенил)азобензола с 1 моль 6-аминопиримидантрона и 1 моль 1-аминоантрахинона [499].



CXVII

CXVIII

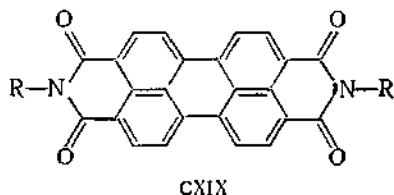
Карбазол, получающийся конденсацией 1 моль 1,4-диаминоантрахинона с 2 моль 8-хлорпиримидантрона (СХVIII) и дальнейшей циклизацией при нагревании с хлористым алюминием, окрашивает хлопок в коричнево-фиолетовый цвет с превосходной устойчивостью к погодным условиям [500].

**КУБОВЫЕ КРАСИТЕЛИ,
РОДСТВЕННЫЕ АНТРАХИНОНЫМ.
ПРОИЗВОДНЫЕ ПЕРИЛЕН-3,4,9,10-ТЕТРАКАРБОНОВОЙ
КИСЛОТЫ И НАФТАЛИН-1,8-ДИКАРБОНОВОЙ
И 1,4,5,8-ТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТ**

Кубовые красители, полученные из перилен-3,4,9,10-тетракарбонной кислоты (А) и нафталин-1,4,5,8-тетракарбонной кислоты (Б), хотя не относятся к антрахиноновым, но весьма сходны с ними по характеру, поэтому здесь приведен краткий обзор достижений в области химии этих красителей.

Производные перилена

Димид (СХIХ; R = H) кислоты А представляет собой коричневый пигмент (СI Пигмент коричневый 26; СI 71129)



Поскольку СI Кубовый красный 23 (СI 71130) (СХIХ; R = CH₃) дает тусклые желтовато-красные выкраски, утверждение, что N-п-цианоэтильный аналог и его галогенированные и аминокзамещенные производные являются серыми кубовыми красителями, нуждается в проверке. Эти красители образуются конденсацией димиды с акрилонитрилом или кислоты А с β-аминопропониотрилом [501].

Обширная работа Маки по кубовым красителям включает изучение условий получения СI Кубового красного 23 и СI Кубового красного 29 (СI 71140) (СХIХ; R = *n*-метоксифенил). В патентной литературе описан синтез СI Кубового красного 32 (СI 71135) (СХIХ; R = *n*-хлорфенил) нагреванием кислоты А с 2 моль *n*-хлоранилина в водной среде в присутствии 1—3 моль пиридина или 2-пиколлина [502]. При нагревании кислоты А с 2-амино-4-хлортолуолом и хлоридом цинка при 200—210 °С в течение нескольких часов достигается почти количественный выход яркого желтовато-

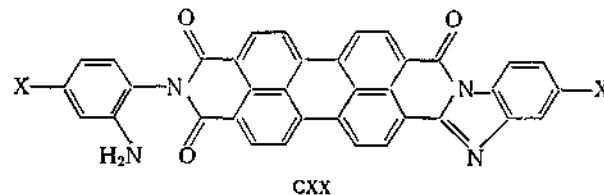
алого красителя [503]. Красновато-оранжевый пигмент для нитролаков, поливинилхлорида и полистирола получают из кислоты А и *n*-2-ксилидина [504]. Красители типа СХIХ (R = *n*-гидроксифенил или 4-гидроксибифенил) образуют на хлопке и синтетических волокнах красные выкраски с хорошей прочностью [505]. Красные красители также могут быть получены конденсацией кислоты А с 4-аминоазобензолом или *o*-аминоазотолуолом в присутствии хлорида цинка в хиолине [506]. Продукты конденсации кислоты А с 8-аминохинолином или его 6-метоксипроизводным представляют собой красные пигменты [507]. Синевато-красные пигменты для полимеров, типографских красок, обладающие высокой интенсивностью окрасок и хорошими прочностными свойствами, образуются при конденсации ангидрида перилентетракарбонной кислоты с меламином и его производными [507а].

Гидроксамовая кислота и ее гидразид, полученные из кислоты А, окрашивают хлопок в коринфский и коричневатокрасный цвета соответственно [508].

Соединение СХIХ (R = 1-антрахинонил) дает на хлопке синевато-красные выкраски из фиолетового куба [509]. Аналог из 1,4-диамино-2-ацетилантрахинона (в котором в реакцию вступает 4-аминогруппа) окрашивает в цвет бордо; бисимидазол из 1,2-диаминоантрахинона представляет собой фиолетовый краситель [506, 510]. При конденсации А с *n*-фенилендиамином образуется бис(*n*-аминофенил)имид, который может быть введен в реакцию конденсации с 1-аминоантрахинон-2-карбонилхлоридом с образованием яркого красного красителя [511].

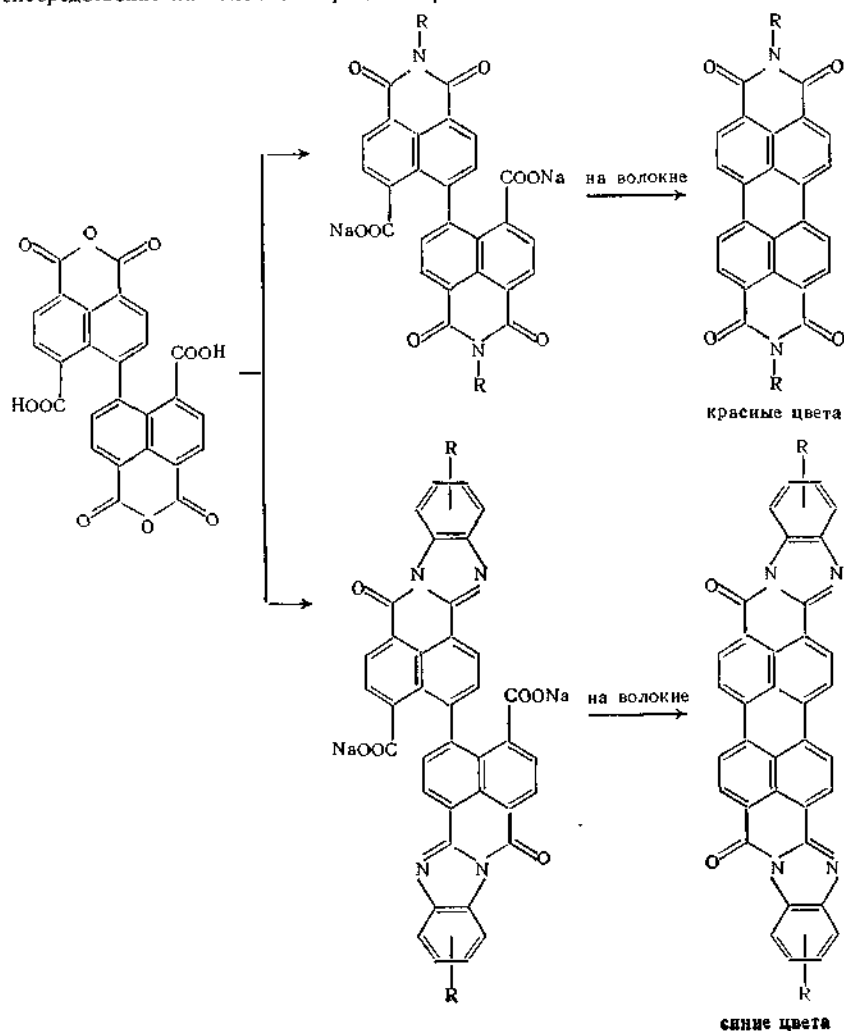
Описана конденсация 5-аминосалициловой кислоты, 1,5-диаминоантрахинона, 3-аминобензантрона и других веществ с кислотой А в хиолине в присутствии концентрированной соляной кислоты [512]. Найдено, что в качестве основного продукта при конденсации А с избытком *o*-фенилендиамина или его *n*-хлорпроизводного образуется новый, темно-фиолетовый кубовый краситель с очень хорошими прочностными свойствами (СХХ; X = H или Cl) [513].

Бисимидазолы представляют собой сине-фиолетовые некубующиеся пигменты. Поскольку 3,4-диаминоанизол нестабилен, для конденсации с А используют 3-нитро-4-аминоанизол и далее восстанавливают нитрогруппу. Моноимидазол СХХ (X = OCH₃) способен кубоваться и окрашивает хлопок в темный красно-фиолетовый цвет; бисимидазол не кубуется и применяется в качестве синего пигмента



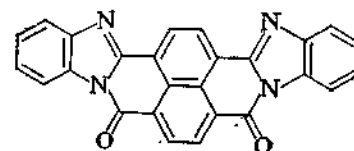
Аналог Кинолинового желтого [35, с. 1368], образующийся с 33% выходом, при нагревании хинальдина с А дает красные выкраски из фиолетового куба. Он может быть получен с удвоенным выходом щелочным плавлением продукта конденсации хинальдина и ангидрида нафтойной кислоты * [514].

* В 1972 г. Н. С. Докунихин и Г. Н. Ворожцовым предложен новый тип красителей — кубогенов, которыми являются димиды и димидазолы [1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты. В основе этих красителей лежит превращение производных 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты в водно-щелочной среде при действии восстановителей в производные перилентетракарбоновой кислоты. Мягкость условий реакции позволяет проводить ее непосредственно на волокне в процессе крашения и печати.

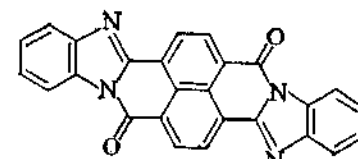


Производные нафталина

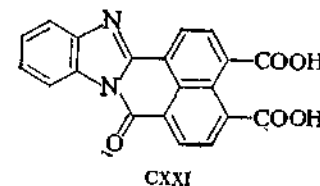
Ариент, написавший серию статей [515, 515а — 515г] по арилен-имидазольным красителям, опубликовал также исчерпывающий обзор [516], из которого становится понятным повышенный интерес к их использованию в качестве пигментов и дисперсных красителей [515] *. *цис*- и *транс*-Изомеры некоторых красителей могут быть разделены с помощью хроматографических методов [515а]. Изучены электронные спектры и химические свойства CI Кубового красного 15 (CI 7100), CI Кубового оранжевого 7 (CI 7105) и родственных им соединений [515б]



CI Кубовый красный 15



CI Кубовый оранжевый 7



SXH

Исследовано влияние резонансного, индуктивного и стерического эффектов атомов хлора на скорость и направление реакции 2,6- и 2,7-дихлорнафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты с *о*-фенилендиамином [515в]. Большое число симметричных и несимметричных красителей было получено конденсацией дикарбоновой кислоты SXH с моноаминами, диаминами (включая бензидин и

* Кубогены позволяют получать окраски, соответствующие практически любым производным перилентетракарбоновой кислоты: для замещенных димидов, в зависимости от заместителя, — окраски алого и красного цветов разных оттенков; для димидазолов, в зависимости от взятого ароматического *о*-диамина, — окраски сине-фиолетового и синего цветов разных оттенков. Интересно отметить, что окраски сине-фиолетового цвета, полученные при крашении продуктами конденсации перилентетракарбоновой кислоты и 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты с *о*-фенилендиамином, различаются по оттенку и свойствам. В случае кубогена окраска имеет более чистый тон и нечувствительна к каплям воды. Объяснить это можно тем, что при конденсации 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты с *о*-фенилендиамином из-за несимметричности ее строения образуется один или преимущественно один изомер.

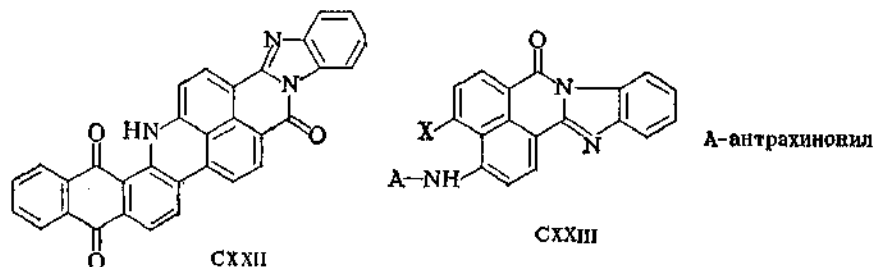
Растворимость кубогенов в водной щелочи (до 250 г/л, растворы желтого цвета) значительно упрощает их применение, особенно в печати, и делает ненужной стадию приготовления выпускных форм при их производстве. [Н. С. Докунихин, Г. Н. Ворожцов. Авт. свид. 359956, 366705 (1972); Англ. пат. 1386432 (1975); Франц. пат. 7214811 (1972); пат. США 3920387, 3922142 (1975)]. — Прим. ред.

другие *p*-диамины, 1,2- и 2,3-диаминоантрахиноны) и триаминами, например три(*p*-аминофенил)метанами. Из моноаминов образуются дисперсные красители, из ди- и триаминов — оранжевые, алые, коричневые и оливково-зеленые кубовые красители, дающие прочные выкраски из кубовых растворов от умеренной до очень хорошей субстантивности [515г].

Метод разделения смеси *цис*- и *транс*-изомеров (СI Кубовый красный 15 и СI Кубовый оранжевый 7), применявшийся фирмой IG [35, с. 1362] включает обработку этанольным раствором гидроксида калия. Несколько патентов посвящено усовершенствованиям методов получения пигментов [517].

Конденсация нафталин-1,4,5,8-тетракарбовонной кислоты (Б) с ароматическими *o*- и *p*-диаминами может быть проведена в водной среде в присутствии каталитических количеств серной кислоты [518]. При галогенировании СI Кубового красного 15 или соответствующего красителя из 4-хлор-*o*-фенилендиамин образуются красно-коричневые красители с повышенной устойчивостью к стирке и хлору [519]. Красно-коричневые красители из кислоты Б, 1 моль *o*-фенилендиамин и 1 моль его 4-этоксипроизводного могут быть получены в одну стадию в пиридине или уксусной кислоте при кипении или в воде с применением автоклава [520]. Продукты конденсации 1,2- и 2,3-диаминоантрахинонов с кислотой Б дают по хлопку прочные оливковые выкраски [521].

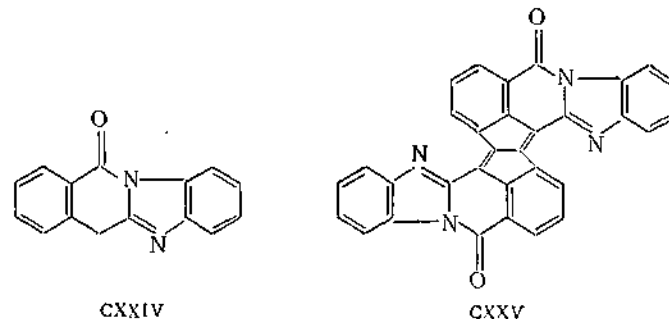
С целью синтеза красителя СХХII 4,5-дихлорнафталин-1,8-дикарбовонную кислоту вводят в реакцию с *o*-фенилендиамином и 1-аминоантрахиноном. Продукт окрашивает хлопок в очень прочный желтовато-зеленый цвет [522]. Замена 1-аминоантрахинона пиразолантроном приводит к образованию красителей от синего до фиолетового



При нагревании СХХIII с карбонатом калия в *N*-метилпирролидоне или гексаметилтриамиде фосфорной кислоты при 170—270°C происходит циклизация до карбазола. Вместо СХХIII могут быть использованы его изомеры, различающиеся взаимным расположением X и NH—A, или производные с заместителями в свободном бензольном кольце или с бензамидогруппой в 4-положении антрахинонила. Продукты представляют собой оливково-зеленые или зеленые кубовые красители [524].

Конденсация бензантрон-3,4-дикарбовонной кислоты с *o*-фенилендиаминами и нафтилендиаминами дает кубовые красители от оранжевого до серого, обладающие очень хорошей устойчивостью к свету и стирке [525]. Получены пигменты, по свойствам близкие к СI Кубовому оранжевому 7 из дихлор- и дибромпиромеллитового ангидрида [526]. СI Кубовый красный 29, СI Кубовый красный 15, СI Кубовый оранжевый 7 и их производные в виде суспензий в смазочном масле применяются в качестве высокотемпературных смазок [527].

Описаны красители — производные гомофталевой кислоты, содержащие имидазольные кольца. Например, конденсация соединения СХХIV с глюксальсульфатом и последующее сплавление с *m*-нитробензолсульфонатом в расплаве $AlCl_3$ — $NaCl$ приводит к получению фиолетового кубового красителя (СХХV), обладающего высокой субстантивностью [528, 529].



При получении СХХIV из гомофталевой кислоты и *o*-фенилендиамин в качестве побочного продукта образуется 25% изомера.

РАСТВОРИМЫЕ КУБОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Кубовые красители, молекулы которых содержат гидрофильные группы (например, $COOH$, SO_3H , $SO_2NHCH_2CH_2OH$), повышающие способность к кубованию и облегчающие проникновение в волокно, рассмотрены на стр. 119. Настоящий раздел посвящен сернокислым эфирам лейкопроизводных кубовых красителей [35, гл. XXXIV; 530].

Индигозолевые красно-фиолетовый IRRL и фиолетовый I5R (СI Растворимые кубовые фиолетовые 6 и 7; СI 59315 и 59321) представляют собой сернокислые эфиры дигидропроизводных 2,8-диметоксн- и диэтоксн-антрацена соответственно. Родственные соединения используются в основном в качестве кубовых красителей, однако диметоксисоединение (Спиннинг фиолетовый 3BV) применяется также для окраски вискозы в массе. Как показал Докунихин [292], Антразолевый коричневый IBR содержит лишь две OSO_3Na -группы, однако некоторые наблюдения опровергают

предложенную им структуру, в которой внешние СО-группы восстановлены. Родственный кубовый краситель (СI Кубовый коричневый I; СI 70800) содержит три антрахиноновых ядра.

Светопрочность выкрасок растворимыми кубовыми красителями может быть повышена на 1—2 единицы (по пятибалльной шкале, хотя обычно светопрочность оценивается по восьмibalльной шкале) путем мерсеризации или кипячения в растворе мыла и кальцинированной соды. При этом завершается омыление лейкоэфиров и происходят изменения в физическом состоянии красителя [531]. Выпускаемые промышленностью растворимые кубовые красители при условии правильного использования обладают высокой светопрочностью; полученные результаты, очевидно, относятся к красителям с аномальной светопрочностью.

Метод получения Индигозолевого синего IBC (СI Растворимый кубовый синий 6; СI 69826), заключающийся в окислении соединения СХХVI, может быть использован в синтезах других производных индантрона с заместителями в 3,3'-положениях (например, SO_2R) [532]. Предложены усовершенствования процесса окисления [533].

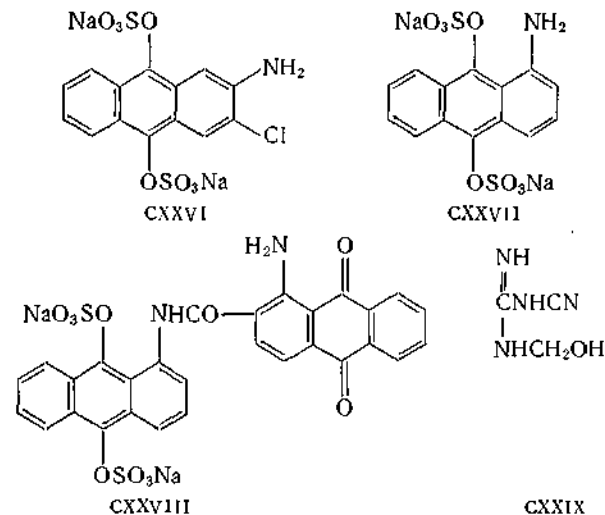
Три растворимых кубовых красителя (два из которых — устаревшие), получаемых сочетанием диазотированного 1-аминоантрахинона (или 1-амино-6-хлорантрахинона) с ацетоацетанилидом (или его 4-хлор- или 4-хлор-2,5-диметоксипроизводным) и дальнейшим превращением пигментов в сернокислые эфиры соответствующих антрагидрохинонов, упомянуты в СI (СI 60600*; 60605; 60610*) (Антразолевым желтый IG и 13G; Антразолевым золотисто-оранжевый IGG) [35, с. 1204—1205]. Индигозольевый красный АВ образуется при сочетании диазотированного СХХVI с *o*-анизидом 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты (СI Азосоставляющая 20); по прочностным свойствам он уступает другим растворимым антрахиноновым кубовым красителям [534]. Аналогичные красители из 1-аминоантрахинона более ярки и, возможно, более ценны по сравнению с Индигозольевым красным АВ, однако необходимый сернокислый эфир лейко-1-аминоантрахинона (СХХVII) менее доступен и с трудом диазотируется [535]. Обработка СХХVII хлористым циануром дает продукт, который может быть использован для окраски хлопка как активный краситель; последующее проявление в кислой окислительной ванне приводит к образованию прочных желтых выкрасок [536]. Желтые красители получают конденсацией СХХVII или его производных (2 моль) или 1 моль СХХVII и 1 моль подходящего амина с хлористым циануром [537]. Красные красители типа СХХVIII обладают хорошей светопрочностью и могут быть получены конденсацией 1-аминоантрахинон-2-карбонилхлорида с СХХVII, содержащим галоген или бензамидогруппу в подходящем положении [538].

Сернокислые эфиры лейкопроизводных кубовых красителей (например, из изовиолантрона, содержащего $\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ -

или $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ -группы), могут быть зафиксированы на целлюлозе в щелочной среде. При этом красители приобретают высокую устойчивость к миграции и к растворителям и особенно ценны для окраски искусственной кожи [539].

Восстановление цинковой пылью и уксусной кислотой в *N*-метилацетамиде и сульфирование в той же среде может быть использовано для красителей, например дифталоилкарбазола СI (Кубовый желтый 28; СI 69000), лейкосоединения которых этерифицируются с трудом [540].

Труднодоступные сернокислые эфиры лейкопроизводных кубовых красителей могут быть также получены с хорошим выходом восстановлением красителя боргидридом натрия и дитионитом в *N*-метилацетамиде с последующей обработкой серным ангидридом в *N*-метилацетамиде [541]



Сернокислые эфиры лейкосоединений кубовых красителей стабилизируются добавлением дициандиамида или его производных, например метилольного производного СХХIX [542]. Этот эффективный метод стабилизации, как утверждается в патенте, свободен от недостатков ранних попыток, заключающихся в добавлении избытка щелочи или мочевины, что приводит к получению слабых и пятнистых выкрасок и отпечатков или к слеживанию продуктов в процессе хранения. Растворимый кубовый краситель, соответствующий СI Кубовому красному 35 (СI 68000), может быть получен одновременным восстановлением, сульфированием и циклизацией 1-(2'-нафтиламино)антрахинон-2-карбоновой кислоты [543].

Ткань из смеси полиэфира и хлопка, подвергнутая плюсованию раствором СI Растворимого кубового зеленого 1 (СI 59826) и соли, которая разлагается с выделением кислоты при нагревании,

после сушки при 100 °С и нагревании до 200 °С в течение 1 мин окрашивается в ровный зеленый цвет [533]. При обработке хлопковой пряжи на машине для крашения на паковках натриевой солью ди- или трисульфокислоты продукта конденсации 3,9-дибромбензантрацена с 2 моль 1-аминоантрахинона при температуре около 82 °С, дальнейшей обработке щелочным дитионитом при той же температуре в течение 1 ч и окислении перборатом происходит циклизация до акридина непосредственно на волокне. В результате образуются прочные выкраски такого же оттенка, как и у С1 Кубового черного 25 (см. стр. 179).

Высказано утверждение, что некоторые кубовые красители реагируют с поликапролактамом при совместном сплавлении, образуя ковалентные связи [546].

Сульфохлоруксусная кислота ($\text{HO}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$), легко получающаяся при реакции хлоруксусной кислоты с серным ангидридом, предложена в качестве реагента для придания растворимости кубовым красителям [547]. Кислоту можно превратить в хлорангидрид с помощью фосгена или *n*-толуолсульфонилхлорида. Взаимодействие хлорангидрида с лейкопроизводным кубового красителя (полученным, например, нагреванием красителя с железным порошком в пиридине) дает сульфохлорацетат, выделяемый в виде натриевой соли. Преимущество сульфохлорацетатов перед широко распространенными сернокислыми эфирами пока не ясны.

Пиридиниевые и четвертичные аммониевые соли хлорацетатов лейкопроизводных кубовых красителей обладают большим сродством к растительным волокнам, чем сернокислые эфиры [548]. Однако это сомнительное преимущество, поскольку низкое сродство сернокислых эфиров по сравнению с лейкопроизводными кубовых красителей в щелочных растворах является полезным свойством для окрашивания в пастельные тона и для процесса плюсования.

ЛИТЕРАТУРА

1. «Synthetic Organic Chemicals», U. S. Production and Sales, 1966. U. S. Govt. Printing Press, Washington, D. C., 1968.
2. См. также Дж. М. Стрели. Дисперсные красители. В кн.: Химия синтетических красителей. Под ред. К. Венкатарамана. Т. III. Л., «Химия», 1974.
3. А. G. Peto, in «Friedel—Crafts and Related Reactions» (G. A. Olah, ed.), Vol. II, pp. 535—910. Wiley (Interscience), New York, 1964.
4. В. Н. Губзенко, ЖОХ, 32, 609 (1962); ССС, англ. пат. 896911; СІВА, швейц. пат. 362066; англ. пат. 884881.
5. P. Kniel, Helv. Chim. Acta, 46, 492 (1963); 48, 837 (1965); СІВА, белг. пат. 627899—900; англ. пат. 931316; 960799; 964482.
6. G, пат. США 2874168.
7. E. E. Beard, DuP, пат. США 2378745.
8. FBy, пат. ФРГ 1151517; 1154490; пат. ФРГ 1161252; англ. пат. 1033773.
9. FBy, пат. ФРГ 1173907.
10. FBy, англ. пат. 738982; 749677; H.-W. Schwechten, R. Neeff, O. Bayer, Chem. Ber., 90, 1129 (1957); Bayer and Co., герм. пат. 268592.
11. G. Valkanas, H. Hopff, J. Org. Chem., 27, 3680 (1962); J. Chem. Soc., p. 1923 (1963); Stauffer Chemical Co., пат. США 3113141.

12. W. Jenny, W. Kern, CIBA, пат. США 2614108—9; пат. ФРГ 836066; M. Staeuble, CIBA, пат. США 2749341; пат. ФРГ 952120; СІВА, швейц. пат. 290508—9; 291732—5; англ. пат. 679588; 680378; 737016; 736437; 764332; 761066.
13. Н. С. Докучихин, Б. В. Салов, В. П. Пискарева. Авт. свид. СССР 166366.
14. BASF, англ. пат. 769183; 719282; 718882; F. Ebel et al., BASF, пат. ФРГ 1065545.
15. BASF, англ. пат. 709614.
16. BASF, пат. ФРГ 1127911.
17. H. Weidinger, H. G. Haese, BASF, пат. ФРГ 1123325.
18. H. Hopff, J. Fuchs, K. H. Eisenmann, Ann. Chem., 585, 161 (1954).
19. M. Kugel, G, пат. США 1938029; BASF, белг. пат. 592155; англ. пат. 901059; пат. ФРГ 1108704; D. B. Pattison, DuP, пат. США 2795593; J. D. Hildreth, Toms River Corp., пат. США 3203751; англ. пат. 1022220; Ю. Б. Штейнберг и др. Авт. свид. СССР 148066.
20. СІВА, англ. пат. 738650.
21. E. Klingsberg, J. Org. Chem., 24, 1001 (1959); E. Klingsberg, CCC, пат. США 2995584; W. Jenny, W. Kern, CIBA, пат. США 2610194; 2644824; СІВА, швейц. пат. 274709—20; англ. пат. 689279.
22. СІВА, англ. пат. 966497.
23. E. Schwamberger, H. von Brachel, CFM, пат. ФРГ 1232567; ср. M. Chaykovsky, E. J. Corey, J. Org. Chem., 28, 254 (1963).
24. Deutsche Gold- und Silber-Scheidenanstalt, G. Valkanas, пат. ФРГ 1167808; G. Valkanas, H. Hopff, J. Org. Chem., 29, 489 (1964).
25. D. A. Derrell-Smith, J. Gray, «The Identification of Vat Dyes on Cellulosic Materials», Pergamon Press, Oxford, 1967.
26. A. McClure, J. Thomson, J. Tannahill, J. Oil. & Colour Chemists' Assoc., 51, 580 (1968).
27. R. A. Durie, R. E. Lack, J. S. Shannon, Australian J. Chem., 10, 429 (1957).
28. M. R. Fox, J. Soc. Dyers Colourists, 78, 393 (1962); E. Atherton, A. C. Cooper, M. R. Fox, ibid., 80, 521 (1964).
29. M. K. Unni, K. Venkataraman, J. Sci. Ind. Res., 19B, 355 (1960); R. Meier, J. Fietechinger, Angew. Chem., 68, 373 (1956); E. Lederer, M. Lederer, «Chromatography», p. 15. Elsevier, Amsterdam, 1957.
30. N. R. Rao, K. H. Shah, K. Venkataraman, Current Sci. (India), 19, 149 (1950); 20, 66 (1951); E. Klingsberg, J. Soc. Dyers Colourists, 70, 563 (1954); J. Sramek, ibid., 78, 326 (1962); J. Chromatog., 11, 524 (1963); E. G. Kiel, G. H. A. Kuypers, Tex., 22, 162 (1963); H. Tajiri, Kogyo Kagaku Zasshi, 69, 2169 (1966).
31. P. Nawiasny et al., IG, герм. пат. 470184; Frdl. 161133.
32. P. M. Nair, T. G. Manjrekar, A. V. Rama Rao, K. Venkataraman, Chem. & Ind. (London), p. 1524 (1967).
33. T. G. Manjrekar, A. V. Rama Rao, K. Venkataraman, неопубликованная работа.
34. T. G. Manjrekar, Ph. D. Thesis, University of Bombay (1968); J. Sramek, J. Chromatog., 12, 453 (1963); J. Kolvek, F. Mlakar, M. Perpar, Z. Anal. Chem., 188, 345 (1962).
35. К. Венкатараман, Химия синтетических красителей. Т. II. Л., Госхимиздат, 1957. 804—1664 с.
36. B. S. Joshi, N. Parkash, K. Venkataraman, J. Sci. Ind. Res. (India), 14B, 325 (1955).
37. W. Bradley, K. W. Geddes, J. Chem. Soc., p. 1636 (1952).
38. H. Hopff, H. R. Schweizer, Helv. Chim. Acta, 45, 312; 1044 (1962); H. R. Schweizer, ibid., p. 1934 (1962).
39. A. G. Perkin, G. D. Spencer, J. Chem. Soc., 121, 479 (1922).
40. W. Bradley, R. Robinson, J. Chem. Soc., p. 1254 (1932).
41. W. Bradley et al., J. Chem. Soc., pp. 1630, 1636 (1952); pp. 1894, 4506 (1954); p. 3778 (1953).
42. A. J. Blackhouse, W. Bradley, J. Chem. Soc., p. 849 (1955).

43. H.-W. Schwechten, O. Bayer, FBy, пат. США 3047577.
 44. CIBA, англ. пат. 923740; 927018; 927278; 927713; 929745; 931944; 935595; 962798; 966590; 961424; 961690; 962142; 962353; 969569; 979773; 979900; 981527; 981531; 982430; 983124; 986556; 987965; 989747; 991026; 991625; 991811; 991976; 996244; 1000206; 1021194; 1023705; 1025915.
 45. CIBA, бельг. пат. 610861; англ. пат. 982430.
 46. CIBA, бельг. пат. 631054.
 47. CIBA, англ. пат. 1027565; бельг. пат. 618825.
 48. A. K. Wick, CIBA, пат. ФРГ 1265896.
 49. CIBA, англ. пат. 992857.
 50. S. Nakazawa, T. Matsumoto, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, 20, 925 (1962); S. Nakazawa, *ibid.*, 930, 1084, 1091; 21, 49, 53 (1963).
 51. B. I. Randall, T. A. Martin, G, пат. США 2691022; 2666767; D. I. Randall, E. E. Renfrew, G, пат. США 2645645.
 52. D. I. Randall, G, пат. США 2619487; 2647899.
 53. C. Huggins, N. C. Yang, Science, 137, 257 (1962).
 54. Э. Клар. Полициклические углеводороды. Ч. I и II. М., «Химия», 1971.
 55. N. B. Desai, V. Ramathan, K. Venkataraman, J. Sci. Ind. Res. (India), 14B, 330 (1955); 15B, 279 (1956).
 56. S. Coffey, V. Boyd, J. Chem. Soc., p. 2468 (1954).
 57. W. Kelly, J. S. Shannon, Australian J. Chem., 13, 103 (1960).
 58. C. J. Sanchorawala, B. C. Subba Rao, M. K. Unni, K. Venkataraman, Indian J. Chem., 1, 19 (1963).
 59. B. D. Tilak, M. K. Unni, K. Venkataraman, Tetrahedron, 3, 62 (1958).
 60. U. Baumgarte, Textilveredlung, 2, 896 (1967); см. также Melliland Textilber., 47, 1153 (1966).
 61. G. N. Nobar, V. A. Shenoj, Indian J. Technol., 1, 27 (1963); 4, 182 (1966); Textile Res. J., 33, 471 (1963).
 62. J. Meybeck, Teintex, 31, 699 (1966).
 63. J. Müller, Melliland Textilber., 45, 1253 (1964); М. И. Артым, П. В. Морыганов. Изв. вузов. Технол. текст. пром., 1961, № 3, с. 110.
 64. M. Sekido, K. Matsui, J. Soc. Fiber Sci. Technol., Japan, 20, 778, 783, 786 (1964).
 65. В. Г. Абозин, М. Г. Романова, Н. В. Блох, Л. Г. Гребенкина. Изв. вузов. Технол. текст. пром., 1963, № 4, с. 108.
 66. J. Wegmann, Melliland Textilber., 48, 59, 183 (1967).
 67. J. Rzymkoski, BASF, пат. ФРГ 896335; T. Wegmann, H. P. Schaub, A. Litzler, CIBA, швейц. пат. 414566; D. Goerrig, англ. пат. 954597; I. Von, СССР, пат. США 2660580; BASF, англ. пат. 936644.
 68. E. Roessler, Chemische Fabrik Pflersee G. m. b. H., пат. ФРГ 1260430.
 69. S. R. Buc, G, пат. США 2953423; CIBA, швейц. пат. 451078; BASF, англ. пат. 834393.
 70. H. Weibel, J. Rzymkoski, BASF, пат. ФРГ 946285; англ. пат. 767644.
 71. BASF, англ. пат. 1015526.
 72. G. Zirkev et al., BASF, англ. пат. 1007781; ICI, англ. пат. 975967.
 73. CFM, англ. пат. 1095459.
 74. NH, англ. пат. 900936.
 75. C. E. Neale, Southern Bleachery and Print Works, пат. США 3127231.
 76. Ventron Corp., англ. пат. 1174797; W. F. Harrison, A. A. Hinckley, Can. Textile J., 80, 49 (1963).
 77. D. Goerrig, нидерл. пат. 6409224.
 78. Metal Hydrides, пат. США 3124411; англ. пат. 982500; 937273; D. Goerrig, англ. пат. 872998; F. Schubert, D. Goerrig, M. Söll, FBy, пат. ФРГ 1041462; R. A. Fleming, DuP, пат. США 2992061.
 79. U. Baumgarte, U. Keuser, Melliland Textilber., 47, 286 (1966).
 80. G. P. Nair, R. C. Shah, Textile Res. J., 40, 303 (1970).
 81. BASF, англ. пат. 694473; 707681.
 82. Y. Nagai, яп. пат. 5275/1959.
 83. BASF, англ. пат. 940495; Hercules Powder Co., пат. США 3056643.

84. Aluminium Co. of America, Koppers Co., пат. США 3058855
 85. Л. М. Голомб. Физико-химические основы заключительных операций крашения кубовыми красителями. М., «Легкая индустрия», 1964.
 86. J. O. Warwicker, J. Textile Inst., 50, T443 (1959); D. G. Drummond, J. O. Warwicker, *ibid.*, p. 487.
 87. J. Wegmann, J. Soc. Dyers Colourists, 76, 282 (1960); Am. Dyestuff Repr., 51, No. 8, 46 (1962); G. S. Egerton, F. Galil, Nature, 181, 1399 (1958).
 88. N. K. Bridge, J. Soc. Dyers Colourists, 76, 484 (1960); F. Dörr, in «Optische Anregung Organischer Systeme», p. 732. Verlag Chemie, Weinheim, 1966; E. H. Daruwalla, A. P. D'Silva, G. N. Tandon, Textile Res. J., 37, 160 (1967); B. A. Тутков, Т. А. Колоболоцкая, И. Д. Плетнев. Ж. прикл. хим., 36, 843, 1116 (1963); E. W. Abrahamson, I. D. Panik, Proc. 4th Intern. Meeting Mol. Spectry, Bologna, 1959, Vol. 1, p. 354; P. G. Baugh, G. O. Phillips, N. N. Worthington, J. Soc. Dyers Colourists, 86, 19 (1970).
 89. M. Yokote, S. Ishigaki, S. Suzuki, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 58, 932 (1955); H. Höpf, V. Kappetti, Chimia (Aarau), 19, 228 (1965).
 90. C. J. Westberry, W. L. Hyden, Am. Dyestuff Repr., 56, P2 (1967).
 91. E. Moergeli, CIBA, пат. США 2763667; англ. пат. 762752; пат. ФРГ 974670.
 92. BASF, англ. пат. 976071; бельг. пат. 587166.
 93. O. Bayer, «Die Neuere Entwicklung der Farbenchemie», p. 13, Leverkusen, 1958.
 94. Н. С. Докунихин, В. Я. Файн. Ж. прикл. хим., 39, 473 (1966).
 95. Н. С. Докунихин, В. Я. Файн. Ж. прикл. хим., 36, 2686 (1963).
 96. T. Hayashi, R. Shibata, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1116 (1961).
 97. H. Hopff, C. Ziegler, Chimia (Aarau), 12, 112 (1958).
 98. A. Tundo, Ann. Chim. (Rome), 47, 291 (1957) и ранние статьи.
 99. R. D. Desai, J. Indian Chem. Soc., 45, 196 (1968); Н. С. Докунихин. Ж. прикл. хим., 29, 930 (1956).
 100. T. Pfliegel, L. Hruska, чех. пат. 97943; A. Michaelis, App. Chem., 274, 178 (1893); H. Z. Lecher, D. R. Eberhart, CCC, пат. США 2479943.
 101. CCC, пат. США 2903450.
 102. Gy, англ. пат. 853969.
 103. Gy, англ. пат. 923530.
 104. CIBA, швейц. пат. 292689—692; англ. пат. 735855; W. Jenny, W. Kern, CIBA, пат. США 2685591; англ. пат. 712837; 712889; E. Moergeli, CIBA, пат. США 2705709; англ. пат. 706737; 718524; W. Zerweck, E. Heingrich, CFM, англ. пат. 791304; FH, англ. пат. 703528; H. Greune, M. Corell, FH, пат. ФРГ 889340.
 105. CIBA, швейц. пат. 308793—6; E. Moergeli, CIBA, 350398.
 106. E. Jutz, BASF, пат. ФРГ 936589.
 107. W. Zerweck, E. Heinrich, CFM, англ. пат. 777789.
 108. CIBA, англ. пат. 834456; F. Frister, CFM, пат. ФРГ 1098647.
 109. CIBA, англ. пат. 974036.
 110. P. Hindermann, J. P. Jung, Gy, швейц. пат. 306548; 306888—91.
 111. W. Braun, O. Trauth, BASF, пат. ФРГ 1046803—4.
 112. H. Schwechten, FBy, пат. США 2830989; англ. пат. 801687.
 113. K. Akamotsu, M. Hazue, NSK, яп. пат. 76/59; CIBA, англ. пат. 1170899.
 114. D. I. Randall, J. Taras, G, пат. США 2914542; ср. IC, пат. США 2727044.
 115. F. Graser, BASF, пат. ФРГ 1162015; F. Graser, E. Daubach, BASF, пат. ФРГ 1164002.
 116. Gy, англ. пат. 851557.
 117. D. I. Randall, W. Schmidt-Nickels, G, пат. США 2773873.
 118. P. Kienzle, Fran, франц. пат. 1055425.
 119. CIBA, англ. пат. 1017870; пат. США 3360532.
 120. BASF, англ. пат. 766407.
 121. M. Stäubli, CIBA, пат. США 2763663; англ. пат. 718566; CIBA, швейц. пат. 285007—9; W. Jenny, W. Kern, CIBA, пат. США 2614109; пат. ФРГ 965260.
 122. CIBA, швейц. пат. 293893—919.

123. *J. Wegmann, W. Kern, W. Jenny*, CIBA, пат. США 2883312; англ. пат. 775885.
124. CIBA, швейц. пат. 280188; *F. Ebel, W. Rupp, W. Keller*, BASF, пат. США 2731464; англ. пат. 719282.
125. *W. Zergweck, E. Heinrich*, CFM, пат. ФРГ 1276846.
126. *H. С. Докунихин и др.* Авт. свид. СССР 197837.
127. FBy, англ. пат. 762888; CIBA, англ. пат. 890172; *H. Thielert, K. Weinand*, FBy, пат. ФРГ 935988.
128. CIBA, англ. пат. 977807.
129. *K. Weber et al.*, CIBA, швейц. пат. 427103.
130. *T. Seiyaku and Co.*, англ. пат. 1036700.
131. BASF, англ. пат. 998704; *F. Graser*, BASF, англ. пат. 1004076.
132. FBy, англ. пат. 1132818.
133. PB 74772, Frames 3855—3926 (cited by M. S. Whelen in Lubs [134], p. 523).
134. *H. A. Lubs, ed.*, «The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments». Reinhold, New York, 1955.
135. CIBA, англ. пат. 831880; англ. пат. 972957.
- 135a. *P. Ulrich*, CIBA, авт. заявка ФРГ 1906841.
136. *K. Weber*, CIBA, пат. США 2985656.
137. CIBA, англ. пат. 887753.
138. *P. Kenzle*, Fran, франц. пат. 1098647.
139. *Ср. M. Stäuble, K. Weber*, CIBA, англ. пат. 883337; пат. США 2914531.
140. *Ю. Е. Герасименко, В. З. Маслош*, авт. свид. СССР 187910.
141. *F. Graser*, BASF, пат. ФРГ 1149476.
142. CIBA, англ. пат. 1000206; 981527; *H. Altermatt*, CIBA, швейц. пат. 454321.
143. CFM, англ. пат. 1029444; франц. пат. 1410547; пат. ФРГ 1274069; 1191060; *R. C. Conn, J. M. Campbell*, CCC, пат. США 3040045.
144. *P. Ulrich, C. Frey*, CIBA, авт. заявка ФРГ 1904433.
145. CFM, англ. пат. 1063159.
146. CIBA, англ. пат. 982905; бельг. пат. 632847; 626819.
147. CIBA, англ. пат. 957148.
148. CIBA, англ. пат. 891794; 892382; англ. пат. 915266; англ. пат. 923740 (ср. ссылку [44]); *G. A. Gamlen, C. Morris, D. F. Scott, H. J. Twitchett*, ICI, англ. пат. 950327; 937182.
149. *M. Stäuble, K. Weber*, CIBA, швейц. пат. 397120; CIBA, швейц. пат. 449155; англ. пат. 973910.
150. *В. А. Тутков, И. Д. Плетнев*, авт. свид. СССР 120625; 121520; 130596.
151. *В. А. Тутков, И. Д. Плетнев*, авт. свид. СССР 132740.
152. BASF, англ. пат. 784926; *F. Ebel, H. Weidinger*, BASF, пат. США 2832779; пат. ФРГ 1026456; *A. W. Joyce*, CCC, пат. США 2694709; CCC, англ. пат. 750861.
153. CIBA, англ. пат. 953155; англ. пат. 915266.
154. *W. Kern, J. Koch*, CIBA, пат. США 3079839; англ. пат. 934583; *F. Ebel, W. Rupp, W. Keller*, BASF, пат. США 2735849.
155. CIBA, англ. пат. 933170; CCC, англ. пат. 691506; CIBA, англ. пат. 914798; *R. A. Gadea, W. P. Munro*, CCC, пат. США 2691020; пат. ФРГ 926976; *В. А. Тутков, И. Д. Плетнев*, авт. свид. СССР 119640; 130595.
156. *A. W. Joyce*, CCC, пат. США 2729638.
157. CIBA, англ. пат. 925998.
158. *K. Weber, I. Hari*, CIBA, швейц. пат. 419399; австр. пат. 219042.
159. BASF, англ. пат. 829699; *W. Braun, H. Weissauer*, BASF, пат. ФРГ 940243; *F. Ebel et al.*, BASF, пат. США 2792397; англ. пат. 771347.
160. *F. Ebel, F. Schumacher, K. E. Kling*, BASF, пат. ФРГ 1046565.
161. *F. Ebel, W. Kupp, O. Trauth*, BASF, пат. США 2697097; англ. пат. 743034.
162. BASF, англ. пат. 1043348; *M. Scalera, A. W. Joyce*, CCC, пат. США 2800468; *H. Weidinger, G. Haese*, BASF, англ. пат. 1043348.
163. *P. Sutter*, CIBA, пат. США 2840560; англ. пат. 719670.
164. BASF, англ. пат. 763328; CIBA, англ. пат. 642129.
165. BASF, англ. пат. 829699.

166. *В. А. Тутков, И. Д. Плетнев*. Авт. свид. СССР 122227; Ж. общ. хим., 33, 963 и 1355 (1963); *D. W. Kaiser*, CCC, пат. США 2473797.
167. *R. Neelf, H.-W. Schwechten*, FBy, англ. пат. 750977.
168. *W. Eckert, H. Armand*, FH, пат. ФРГ 936945.
169. *A. Caliezi*, CIBA, пат. ФРГ 1100943.
170. *J. Koch, W. Kern*, CIBA, пат. США 2657221; англ. пат. 677381.
171. DuP, пат. США 3040063.
172. *K. H. Shah*, «Proceedings of the Symposium on Contributions to the Chemistry of Synthetic Dyes and Mechanism of Dyeing», p. 1. Univ. of Bombay, 1968.
173. *J. Arient, V. Slavik, J. Marhan*, Chem. Listy, 60, 1509 (1966).
174. *W. Bradley, C. R. Thitchener*, J. Chem. Soc., p. 1085 (1953); *W. Bradley, P. N. Pandit*, ibid., p. 3399 (1955).
175. *P. Jayaraman*, Ph. D. Thesis, University of Bombay (1957).
176. *C. J. Sanchorawala*, Ph. D. Thesis, University of Bombay (1963); *C. I. Jose, C. J. Sanchorawala, M. K. Unni*, неопубликованная работа (1963); *J. Arient, J. Knizek, J. Marhan, V. Slavik*, Collection Czech. Chem. Commun., 33, 3280 (1968).
177. *W. Bradley, P. N. Pandit*, J. Chem. Soc., p. 819 (1957); p. 3399 (1955).
- 177a. BASF, англ. пат. 1172192.
178. *K. H. Shah et al.*, Indian J. Chem., 2, 361 (1964); 3, 273 (1965); CIBA, англ. пат. 771748.
179. *F. Brodman et al.*, Rev. Chim. (Bucharest), 14, No. 4, 222 (1963); Bull. Inform. Lab. Cent. Color, 3, No. 7, 9 (Rom) (1968).
180. *Н. С. Докунихин, А. М. Фомичева, Н. И. Абрамова*, Ж. прикл. хим., 20, 930 (1956).
181. *J. S. Milazzo, G.*, пат. США 3023220; *H. Klemme, F. Osterloh*, FH, пат. ФРГ 1144424.
182. *J. J. Carr*, ICI, пат. США 3230232.
183. *T. Holbro*, CIBA, пат. США 2778837; англ. пат. 767412.
184. FIAT, 1313, II, p. 101; *K. J. Bradley, P. Kronowitt*, Ind. Eng. Chem. 46, 1146 (1954).
185. FBy, нидерл. пат. 6510298.
186. *M. Scalerà, H. W. Stewart*, CCC, пат. США 2425126.
187. CIBA, англ. пат. 704013.
188. *J. Arient, J. Marhan, L. Musilova*, англ. пат. 1094847.
189. CIBA, пат. США 2804461; англ. пат. 792036; *M. Grelat et al.*, CIBA, пат. США 2853492; англ. пат. 784396.
190. *F. Brodman et al.*, рум. пат. 49330.
191. CIBA, англ. пат. 829527; 794849; *Dvorak et al.*, чех. пат. 124132; *E. Mörgeli, M. Grelat*, CIBA, швейц. пат. 332488; 374444.
192. *M. Grelat*, CIBA, англ. пат. 835714; пат. США 2884425; *M. Grelat, W. Kern*, CIBA, пат. США 2672462; англ. пат. 703502.
193. *M. Grelat et al.*, CIBA, пат. ФРГ 972957; пат. США 2804461; англ. пат. 693075; англ. пат. 784396; пат. ФРГ 960029.
194. *M. Grelat*, CIBA, пат. США 2790809; англ. пат. 749792.
195. CIBA, англ. пат. 767595; *M. Grelat, W. Kern*, CIBA, пат. США 2847415; пат. ФРГ 959578.
196. FBy, англ. пат. 1087568; *W. Holmann*, FBy, пат. ФРГ 1232296.
197. FBy, англ. пат. 1069460.
- 197a. *V. Hajek*, франц. пат. 1551784; 1553270.
198. *E. Mörgeli*, CIBA, англ. пат. 658721—2.
199. *W. Mieg*, FBy, пат. ФРГ 909385.
200. *T. A. Martin, D. I. Randall, G.*, пат. США 2908684.
201. *J. J. A. Moll, Vond*, пат. США 3228958.
202. *H. Weidinger et al.*, BASF, англ. пат. 1023703; *W. Braun, H. Krantz*, BASF, бельг. пат. 636653; *J. A. Simonnet, L. Cabut*, Fran, франц. пат. 1364563; *H. Leister, S. Bien*, FBy, бельг. пат. 671894; *M. F. Sartori*, DuP, пат. США 2893998.

203. FBy, англ. пат. 1054158.
 204. BASF, англ. пат. 989049.
 205. F. Ebel, H. Weidinger, BASF, пат. ФРГ 1064174.
 206. W. Schmidt-Nickels, G, пат. США 3106563.
 207. M. Hida, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, 20, 266, 343, 348, 473 (1962).
 208. F. Ebel, R. Randebröck, BASF, англ. пат. 731008; пат. США 2717898.
 209. BASF, англ. пат. 709596.
 210. H. E. Schroeder, J. Deinet, DuP, США 2559667—75; 2587908; J. Deinet, DuP, пат. США 2719838—42; англ. пат. 726797.
 211. W. R. Demler, NAC, пат. США 3367928; T. Sasa et al., MDW, яп. пат. 2642/64.
 212. CIBA, англ. пат. 1073617; CIBA, англ. пат. 1033780.
 213. IG, герм. пат. App. J. 49049.
 214. H. Geeren et al., BASF, пат. ФРГ 1137817; CIBA, англ. пат. 1033780.
 215. BASF, англ. пат. 1146158; ср. H. Geeren et al., BASF, англ. пат. 867160; пат. США 2989535.
 216. W. L. Mosby, W. L. Berry, CCC, пат. США 2938904.
 217. M. Grelat, W. Jenny, CIBA, пат. США 2815347; англ. пат. 787311.
 218. F. B. Stilmar, in Lubs [134], p. 473.
 219. F. Buehler, Socony Mobil Oil Co., пат. США 3137653.
 220. W. Braun, W. Ruppel, BASF, пат. США 2905691; англ. пат. 825033.
 221. F. Graser, BASF, англ. пат. 925112.
 222. T. Holbro, W. Kern, CIBA, пат. США 2792384; 2807622; англ. пат. 802681.
 223. W. Zerweck, E. Honold, CFM, пат. ФРГ 821252.
 224. FBy, англ. пат. 1019774; 1010235; R. Neeff, FBy, пат. ФРГ 1164003.
 225. R. Neeff, FBy, пат. США 2868799; англ. пат. 811386.
 226. F. Baumann, FBy, пат. ФРГ 1151335; FBy, пат. США 2945861; англ. пат. 879240.
 227. E. Klingsberg, CCC, пат. США 2884424; 2898343; H. Weidinger, J. Kranz, Chem. Ber., 96, 1064 (1963).
 228. A. Hetzheim, K. Mochel, Advan Heterocyclic Chem., 7, 183 (1966); E. P. Nesynov, A. P. Grekov, Russ. Chem. Rev. (English Transl.), 33, 508 (1964).
 229. H. Weidinger, J. Kranz, Chem. Ber., 96, 1049 (1963).
 230. H. Klappert, J. Eibl, FBy, пат. ФРГ 1060527.
 231. E. Klingsberg, CCC, пат. США 2863883.
 232. P. L. Belshaw, F. Irving, ICI, пат. ФРГ 831432; англ. пат. 676699; 705920; 105928; P. Belshaw, A. C. Robson, ICI, англ. пат. 705929.
 233. CIBA, пат. США 2838520; англ. пат. 762149; 954410; 1006157; 1009929; K. Weber, P. Hugelshofer, CIBA, швейц. пат. 439534.
 234. H. W. Schwechten, J. Singer, FBy, пат. ФРГ 825111; H. W. Schwechten, R. Neeff, J. Singer, FBy, англ. пат. 746379; пат. США 2749352.
 H. W. Schwechten, FBy, англ. пат. 733456; 680364; пат. США 2759948; 2616891.
 235. F. Ebel, R. Randebröck, BASF, англ. пат. 731008; пат. ФРГ 955174; O. Trauff, BASF, пат. ФРГ 855721; англ. пат. 1067439.
 236. F. B. Stilmar, DuP, пат. США 2464831; 2511018—9; 2567132; 2601179; 2628230; 2650926.
 237. J. Chem. Soc., p. 3503 (1964); Chem. & Ind. (London), p. 752 (1964).
 238. T. Akamatsu, NSK, яп. пат. 5048/62.
 239. T. R. Vakula, T. V. Saraswathi, V. R. Srinivasan, Indian J. Chem., 6, 172 (1968).
 240. E. Mörgel et al., CIBA, пат. США 2741621; англ. пат. 762149; пат. ФРГ 1134782.
 241. K. Saftien, E. Anton, BASF, пат. ФРГ 923028.
 242. T. Sasa et al., MDW, яп. пат. 2643/64.
 243. A. Akamatsu, M. Hazue, NSK, яп. пат. 7080/57.
 244. H. Weidinger, L. Eilingsfeld, BASF, пат. ФРГ 1113053.
 245. H. Weidinger, L. Eilingsfeld, L. Moebius, BASF, пат. ФРГ 1248833.

246. C. F. H. Allen, Chem. Rev., 54, 3418 (1960).
 247. W. Bradley, H. Katwar, J. Chem. Soc., p. 2859 (1960).
 248. T. Hayashi, J. Maehara, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1690 (1962).
 249. H. C. Докунхин, С. М. Шейн, И. Л. Богусловская, ЖОХ, 34, 1565 (1964).
 250. R. S. Barnes, W. Smith, ICI, англ. пат. 691118; пат. США 2689247.
 251. T. Sasa et al., MDW, яп. пат. 22465/65.
 252. L. H. Ulrich, DuP, пат. США 2726242.
 253. Y. Hosoda, O. Teramachi, MDW, яп. пат. 25847/63.
 254. A. Schuhmacher, A. Ehrhardt, BASF, англ. пат. 964767.
 255. K. Weber et al., CIBA, англ. пат. 961690.
 256. CCC, англ. пат. 860384.
 257. J. Haase, J. Filipi, чех. пат. 89848; J. Haase, M. Pokorny, чех. пат. 98220.
 258. W. Zerweck, E. Heinrich, CFM, пат. ФРГ 1135415; англ. пат. 919270.
 259. FBy, англ. пат. 775802; H. Schiltchenmaier, FH, пат. ФРГ 1027346; F. Baumann, FBy, пат. ФРГ 1032452.
 260. M. S. Whelen, in Lubs [134], p. 506.
 261. Я. Е. Березин, В. В. Вонифатьев, авт. свид. СССР 183857.
 262. W. Zerweck, E. Heinrich, CFM, пат. США 2623047; англ. пат. 707576; CFM, англ. пат. 713512.
 263. W. Zerweck, CFM, англ. пат. 767004; пат. США 2752349; W. Zerweck, E. Heinrich, CFM, пат. ФРГ 955173; 1081584; W. Eckert, W. Dauner, FH, пат. ФРГ 955084; F. Baumann, H. S. Bien, FBy, пат. ФРГ 1056306; P. L. Belshaw et al., ICI, англ. пат. 737586.
 264. P. Nawiasny, L. D. Barrick, G, пат. США 2729631; W. Zerweck et al., CFM, гер. пат. 1060072.
 265. CIBA, бельг. пат. 668789.
 266. W. Zerweck et al., CFM, пат. ФРГ 936943; 946735; пат. США 2727894; англ. пат. 761687.
 267. A. Vilsmeier, BASF, англ. пат. 892402.
 268. W. Eckert, W. Dauner, FH, пат. ФРГ 955084.
 269. CIBA, англ. пат. 686422.
 270. F. Ebel, H. Weidinger, BASF, англ. пат. 829699; пат. США 2951842; K. Klemm et al., FBy, англ. пат. 993257; пат. США 3167557; FH, англ. пат. 837298.
 271. BASF, англ. пат. 763328.
 272. FH, англ. пат. 837298; F. Lodge, ICI, пат. США 2414155; англ. пат. 566872; M. Grelat et al., CIBA, пат. США 2837523; англ. пат. 733372; CIBA, швейц. пат. 298380—8; P. Sutter, CIBA, англ. пат. 727826; 719670; пат. США 2722530; F. Graser, BASF, франц. пат. 1371077; W. Zerweck, E. Heinrich, CFM, пат. ФРГ 1084404; K. Klemm, F. Baumann, H. S. Bien, FBy, пат. США 3167557; FBy, англ. пат. 993257.
 273. A. Oken, DuP, пат. США 2751385.
 274. W. Bradley, E. Leete, J. Chem. Soc., pp. 2129, 2147 (1951).
 275. W. Bradley, E. Leete, D. S. Stephens, J. Chem. Soc., pp. 2158, 2163 (1951).
 276. W. Bradley, H. E. Nursten, J. Chem. Soc., pp. 2170, 2177 (1951); p. 3027 (1952); p. 924 (1953).
 277. W. Bradley, R. F. Maisey, C. R. Thitchener, J. Chem. Soc., p. 272 (1954).
 278. M. C. Clark, J. Chem. Soc., C, pp. 277, 2081, 2090 (1966); p. 936 (1967).
 279. R. Scholl, F. Eberle, Monatsh. Chem., 32, 1035 (1911).
 280. FIAT 1313, III, p. 82.
 281. A. V. Rama Rao, B. Venkataraman, K. Venkataraman, неопубликованная работа (1969).
 282. E. Leete, O. Ekechukwu, P. Delvoigs, J. Org. Chem., 31, 3734 (1966).
 283. G. M. Wymann, J. Am. Chem. Soc., 78, 4599 (1956).
 284. J. Weinstein, C. Merrill, J. Am. Chem. Soc., 81, 3759 (1959).
 285. R. A. Durie, J. S. Shannon, Australian J. Chem., 11, 189 (1958).
 286. M. Bailey, Acta Cryst., 8, 182 (1955).
 287. D. Appleton, A. Geake, Trans. Faraday Soc., 37, 60 (1941).

288. P. S. Shetty, C. J. Sanchorawala, T. G. Manjrekar, P. R. Subbaraman, *Indian J. Chem.*, **4**, 340 (1966).
289. H. H. Buehler, B. Milicevic, F. Kern, *Helv. Chim. Acta*, **45**, 1811 (1962).
290. R. Gill, H. I. Stonehill, *J. Soc. Dyers Colourists*, **60**, 183 (1944).
291. M. R. R. Bhagwanth, A. V. Rama Rao, неопубликованная работа (1968).
292. H. С. Докучихин, 8-я конф. хим. техн. анилин. красит., 1947, АН СССР, 1950, с. 121.
293. J. Haller, G. Rösch, герм. пат. 739 819.
294. K. Schlögl, *Naturwissenschaften*, **46**, 447 (1959).
295. CCC, пат. США 2898337.
296. Balasubramanian, L. K. Doraiswamy, *Brit. Chem. Eng.*, **12**, No. 3, 377 (1967); V. N. Lyer, Ph. D. Thesis, University of Bombay (1968).
297. Y. Nagai, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **62**, 485 (1959); пат. ФРГ 1239042.
298. FBy, англ. пат. 703377; H. Thielert, F. Baumann, FBy, пат. США 2693469; CIBA, англ. пат. 787908.
299. FBy, англ. пат. 741341.
300. J. Prochazka, *Chem. Prumysl*, **19**, 407 (1969).
301. CFM, франц. пат. 1376198; англ. пат. 992568.
302. CFM, пат. ФРГ 1264648.
303. A. Lüttringhaus, H. W. Dirksen, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **3**, 260 (1964).
304. Y. Bancho, K. L. Huang, S. Suzuki, I. Saito, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **64**, 1066 (1961).
305. S. Tanabe, K. Suzuki, яп. пат. 3240/55.
306. J. A. McSheehy, W. A. Raimond, CCC, пат. США 2742471; A. Caliezi, W. Kern, T. Holbro, CIBA, пат. США 2862930; англ. пат. 820171; пат. ФРГ 1058661; G. R. Genia, NAC, пат. США 2995552; белг. пат. 665732; S, франц. пат. 1448922.
307. F. Г. Якобсон, А. Е. Иоффе, Н. Н. Ворожцов, *Изв. сибирск. отд. Акад. наук СССР. Сер. хим. наук*, 1963, № 1, с. 156.
308. W. Bradley, E. Leete, H. E. Nursten, *J. Soc. Dyers Colourists*, **68**, 117 (1952).
309. CIBA, белг. пат. 609670; англ. пат. 981527; 974518.
310. H. С. Докучихин, Т. Н. Курдюмова. Сб. статей общ. хим., **2**, 1411 (1953).
311. A. Tundo, *Ann. Chim. (Rome)*, **47**, 291 (1957); *Boll. Soc. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **14**, 109 (1956); **15**, 80 (1957).
312. CIBA, англ. пат. 1095087.
313. W. B. Braun, BASF, герм. пат. 825866; англ. пат. 680511.
314. A. J. Haltner, C. S. Olives, *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 128 (1961); J. R. A. Handschy, J. W. Armstrong, B. E. Gordon, *Lubrication Eng.*, **14**, 293 (1958); J. W. Armstrong, H. A. Woods, Shell Development Co., пат. США 2848417; N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, англ. пат. 840199; Dow Corning Corp., англ. пат. 893399; R. J. Dupzyk, H. A. Woods, Shell Oil Co., пат. США 2940928.
315. E. Abe, S. Nishida, Dai Nippon Paints Co., яп. пат. 336/60.
316. Eltro and Co., англ. пат. 795464.
317. W. L. Berry, W. L. Mosby, CCC, пат. США 3012031.
318. J. E. Gowan, T. S. Wheeler, «Name Index of Organic Reactions», p. 223. Longmans, Green, New York, 1960.
319. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, in «Friedel-Crafts and Related Reactions» (G. A. Olah, ed.), Vol. II, p. 979. Wiley (Interscience), New York, 1964.
320. G. Baddeley, J. Kerner, *J. Chem. Soc.*, p. 307 (1935).
321. C. D. Nenitzescu, A. T. Balaban, *Chem. Ber.*, **91**, 2109 (1958).
322. B. D. Tilak, *Chimia (Aarau)*, **20**, 272 (1966).
323. J. J. Rooney, R. C. Pink, *Proc. Chem. Soc.*, p. 142 (1961).
324. G. A. Clowes, *J. Chem. Soc.*, C, p. 2519 (1968).
325. См., однако, W. Bradley, C. R. Thitchener, *J. Chem. Soc.*, p. 1085 (1953).
326. J. M. Hirshon, D. M. Gardner, G. K. Fraenkel, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4115 (1953).
327. W. Bradley, «Recent Progress in the Chemistry of Dyes and Pigments», p. 8. Roy. Inst. Chem., London, 1968.

328. Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, М., ИЛ, 1961.
329. R. Gopalan, S. V. Sunthakar, *J. Soc. Dyers Colourists*, **85**, 372 (1969).
330. K. H. Shah, K. M. Shah, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2023, 2041 (1966).
331. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1900 (1933).
332. R. T. Arnesen, F. J. Langmyhr, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 2400 (1964); F. J. Langmyhr, O. B. Skaar, *ibid.*, **13**, 2107 (1959).
333. W. Bradley, J. V. Butcher, *J. Chem. Soc.*, p. 2311 (1954).
334. W. Mieg, IG, герм. пат. 451495.
335. A. K. Wick, *Helv. Chim. Acta*, **51**, 85 (1968); A. K. Wick, CIBA, авт. заявка ФРГ 1813729.
336. A. K. Wick, *Helv. Chim. Acta*, **49**, 1748, 1755 (1966); **50**, 377 (1967).
337. W. Mieg, IG, герм. пат. 470550; PB Report 70339, frame 11438.
338. CIBA, франц. пат. 1416980; англ. пат. 1032319.
339. CIBA, англ. пат. 1138431.
340. CIBA, англ. пат. 1188378.
341. J. Arient, V. Slavik, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **34**, 3576 (1969).
342. M. H. Fleisher, Allied Chemical and Dye Corp., пат. США 2787622.
343. W. Dettwyler, DuP, пат. США 2855408.
344. J. Arient, J. Marhan, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **26**, 1941 (1961).
345. W. Eckert, E. Dietz, FH, пат. ФРГ 1006989.
346. W. Braun, BASF, пат. ФРГ 890402.
347. K. Saftien, A. Vilsmeier, BASF, пат. США 2603644; англ. пат. 668103.
348. M. Sano, H. Akamatsu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 1695 (1963).
349. DuP, пат. США 3024254.
350. W. A. Fisher, W. R. Demler, NAC, пат. США 2921943.
351. Я. Е. Березин, В. В. Воицфарьев, авт. свид. СССР 192994.
352. H. Schlichenmaier, J. Stallman, FH, англ. пат. 837298.
353. W. Bradley, J. Waller, *J. Chem. Soc.*, p. 3778 (1953); ср. F. Baumann, IG, герм. пат. 530497.
354. T. Maki, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 348 (1953); W. Bradley, J. Waller, *J. Chem. Soc.*, 3783 (1953).
355. J. L. Zakin, *Socony Mobil Oil Co.*, пат. США 3102861; IG, герм. пат. 50733; англ. пат. 288957.
356. A. Lüttringhaus, H. Nereshelmer, *Ann. Chem.*, **473**, 259 (1929).
357. W. Bradley, F. K. Sutcliffe, *J. Chem. Soc.*, p. 708 (1954).
358. H. W. Wanzlich, H. Ahrens, *Ann. Chem.*, **693**, 176 (1966).
359. J. F. Bunnett, R. E. Zahler, *Chem. Rev.*, **49**, 273 (1951).
360. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии. М., «Мир», 1973.
361. M. A. Martin, S. H. Zaidi, *Indian J. Ind. Med.*, **14**, No. 3, 97 (1968); J. B. Singh, S. N. Sharma, S. H. Zaidi, *Indian J. Med. Sci.*, **21**, 727 (1967).
362. S. Zemka, T. Lisik, *Zaklady Przemyslu Barwnikow Boruta*, польск. пат. 46599; J. Reichel, E. Secosan, D. Hentiu, *Rev. Chim. (Bucharest)*, **9**, 80 (1958); DuP, пат. США 2872459.
363. В. Л. Плакидин и др., Авт. свид. СССР 164371.
364. C. K. Dien, W. R. Demler, NAC, пат. США 9446810; J. E. Gordon, I. Von, CCC, пат. США 3418321.
365. Y. Nagai, K. Nagasawa, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **67**, 1977 (1964); *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1168 (1966); яп. пат. 21032/67.
366. G. Reuge, W. Braun, BASF, пат. США 2716652; англ. пат. 739250.
367. J. Aoki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1817 (1961).
368. H. Akamatsu, T. Maekawa, Y. Iida, M. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 849 (1964).
369. Y. Nagai, K. Nagasawa, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **68**, 1906 (1965); яп. пат. 68/07033; CA, **69**, 51894 (1968); Y. Nagai, G. Nobuyuki, T. Sumio, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **71**, 383 (1968).
370. E. Clar, G. S. Fell, C. T. Ironside, A. Balsillie, *Tetrahedron*, **10**, 26 (1960).
371. W. Bolton, H. P. Stadler, *Acta Cryst.*, **17**, 1015 (1964); W. Bolton, *ibid.*, p. 1020.

372. R. B. Kurtz, Trans. N. Y. Acad. Sci., 2, 16, 399 (1953—1954).
 373. В. Г. Бабкина, Н. С. Докунихин, Н. И. Абрамова, Ж. прикл. хим., 37, 1328 (1964).
 374. Е. М. Опарина с сотр., авт. свид. СССР 131433.
 375. В. Н. Kirby, W. C. Cochran, Aluminium Co of America's Koppers Co., пат. США 3058855.
 376. S. Nitsche, P. Buchheit, Wacker-Chemie G. m. b. H., пат. ФРГ 1140577.
 377. К. Maisuda, L. T. Morin, CCC, пат. США 3198767.
 378. U. K. Atomic, Energy Authority, франц. пат. 1401024.
 379. S. S. Malhotra, M. K. Unni, K. Venkataraman, J. Sci. Ind. Res. (India), 19B, 382 (1960).
 380. M. H. Fleysher, NAC, пат. США 3073849.
 381. В. F. Robinson, Southern Dyestuff Corp., пат. США 2831871; G, франц. пат. 1330363; J. S. Milazzo, D. I. Randall, J. H. Shown, G, англ. пат. 955023; пат. США 3127421.
 382. M. Stäuble, K. Weber, CIBA, пат. США 3054795; англ. пат. 891794.
 383. CIBA, англ. пат. 1012316; 991811; 961424; 904997; 935595; 897487.
 384. G. A. Gamlen, C. Morris, D. F. Scott, H. J. Twitchett, ICI, англ. пат. 950327; J. Brassel, M. Stäuble, CIBA, швейц. пат. 350400.
 385. BASF, англ. пат. 719906.
 386. CFM, англ. пат. 992568.
 387. W. Zerweck, E. Schwamberger, CFM, пат. ФРГ 1187338; CIBA, англ. пат. 861758.
 388. D. I. Randall, J. Taras, T. A. Martin, G, пат. США 2980709; D. I. Randall, J. Taras, G, пат. США 2739973; CIBA, англ. пат. 901294; BASF, франц. пат. 1256463.
 389. R. S. Long, S.-M. Tsang, CCC, пат. США 2877218.
 390. G, англ. пат. 709400.
 391. Ср. А. С. Robson, ICI, англ. пат. 585560; BASF, англ. пат. 680511.
 392. M. R. Fox, J. Soc. Dyers Colourists, 65, 508 (1949).
 393. M. A. Kunz, Melliland Textilber., 33, 58 (1952).
 394. S. S. Malhotra, Ph. D. Thesis, University of Bombay (1955).
 395. R. J. Dombrowski, Allied Chemical and Dye Corp., пат. США 2785187; С. Е. Похила, В. А. Якоби, В. Л. Плакидин, авт. свид. СССР 148468; В. Л. Плакидин, С. Е. Похила, П. П. Карпухин, ЖОХ, 33, 3369 (1963); В. Л. Плакидин, В. А. Якоби, авт. свид. СССР 128547; В. Л. Плакидин, В. А. Якоби, С. Е. Похила, П. П. Карпухин. «Кинетика и катализ», 3, 292 (1962).
 396. А. Г. Белобров. Труды Харьковск. политехн. инст., 46, 28 (1963).
 397. P. R. Johnson, DuP, пат. США 2662892.
 398. H. Nereshelmer, A. Ehrhardt, IG, герм. пат. 761553; П. П. Карпухин, Т. А. Коротенко, М. И. Рудкевич, авт. свид. СССР 245249.
 399. F. Max, W. Schmidt-Nickels, G, англ. пат. 652818; пат. США 2515723.
 400. W. Koken, DuP, пат. США 2888463.
 401. I. Von, CCC, пат. США 2781362; англ. пат. 792795.
 402. Л. М. Егорова, М. М. Сергеева, Хим. наука и пром., 3, 542 (1958); П. П. Карпухин, А. Г. Белобров, Труды Харьковск. политехн. инст. Сер. хим. технол., 6, 93 (1959).
 403. W. J. Moran, CCC, пат. США 3036095.
 404. K. Venkataraman, «Pointers and Pathways in Research», p. 93. Ciba of India Ltd., Bombay, 1963.
 405. M. R. Padhye, N. R. Rao, K. Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci., A38, 307 (1953); C. Robinson, Discussions Faraday Soc., 16, 125 (1954).
 406. P. M. Nair, T. G. Manjrekar, M. K. Unni, Chimia (Aarau), 20, 300 (1966); C. J. Santhorawala, Ph. D. Thesis, University of Bombay (1963); R. A. Durie, J. S. Shannon, Australian J. Chem., 11, 168 (1958).
 407. S. S. Malhotra, B. D. Tilak, K. Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci., A38, 361 (1953).

408. S. S. Malhotra, Ph. D. Thesis, University of Bombay (1955).
 409. P. N. Pandit, B. D. Tilak, K. Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci., A35, 159 (1952).
 410. D. H. Hey, R. J. Nicholls, C. W. Pritchett, J. Chem. Soc., p. 97 (1944).
 411. FIAT 1313, Vol. III, p. 18.
 412. K. G. Das, T. G. Manjrekar, K. Venkataraman, Indian J. Chem. (1971).
 413. H. Inokuchi, H. Akamatu, Solid State Phys., 12, 93 (1961).
 414. K. K. Laroia, A. P. B. Sinha, частное сообщение (1963).
 415. D. D. Eley, G. D. Parfitt, Trans. Faraday Soc., 51, 1529 (1955).
 416. H. Akamatu, H. Inokuchi, Proc. 3rd Carbon Conf., 1959, p. 51.
 417. P. N. Pandit, B. D. Tilak, K. Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci., A32, 39 (1950).
 418. W. Bradley, F. K. Sutcliffe, J. Chem. Soc., p. 2118 (1952).
 419. M. K. Unni, Ph. D. Thesis, University of Bombay (1958).
 420. G. R. Genta, NAC, пат. США 2995552.
 421. W. Braun, BASF, пат. ФРГ 878647; A. Caliezi, W. Kern, CIBA, пат. США 2827464; англ. пат. 807092.
 422. G. R. Genta, G, пат. США 2692885; G, англ. пат. 708752.
 423. S, белг. пат. 665732; S, франц. пат. 1448922.
 424. BASF, англ. пат. 694072.
 425. Minnesota Mining and Mfg. Co., англ. пат. 840725.
 426. J. E. McIntyre, E. C. Pugh, ICI, англ. пат. 838716.
 427. P. Nawiasky, G. R. Genta, G, англ. пат. 703294; 703296; W. Schmidt-Nickels, D. I. Randall, G, пат. США 2862931; англ. пат. 856805.
 428. S. Coffey, N. H. Haddock, F. Lodge, J. Wardleworth, C. Wood, ICI, пат. США 2544825; 2559597; англ. пат. 613980; 623998; D. I. Randall, G, пат. США 2645646; 2703321; W. Klarke, G. H. Keats, R. Thornton, C. Wood, ICI, пат. США 2768171; CIBA, белг. пат. 619754; P. W. B. Semmens, G. E. Penketh, ICI, англ. пат. 760019; ICI, авт. заявка Нидерл. 6409271; W. O. Jones, A. Parkinson, J. Wardleworth, ICI, англ. пат. 675863; A. Tartler, W. Feder-kiel, M. Rosenkranz, BASF, англ. пат. 1006892.
 429. D. I. Randall, G, пат. США 2619492; C. Marshall, R. Ratchewski, Francolor, франц. пат. 1008578.
 430. J. M. Straley, R. C. Harris, EKCo., пат. США 2716124; H. W. Schwechten, O. Bayer, FBy, пат. США 3047577; англ. пат. 889335.
 431. W. Bradley, F. K. Sutcliffe, J. Chem. Soc., p. 1247 (1952).
 432. J. M. Straley, EKCo., пат. США 2659735.
 433. Y. Nagai, K. Yamamoto, Kogyo Kagaku Zasshi, 68, 2257 (1965); Y. Nagai, K. Nagasawa, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 87, 284 (1966).
 434. M. Gotoh, Y. Nagai, Kogyo Kagaku Zasshi, 67, 152 (1964).
 435. M. Yokole et al., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 58, 677 (1955); 57, 52 (1954).
 436. L. Hruska, K. Brezina, чех. пат. 106744.
 437. FBy, пат. США 2901479; 2805224; англ. пат. 788433; 773116.
 438. L. D. Lytle, CCC, пат. США 2456589; S. F. Torre, CCC, пат. США 3008962.
 439. FBy, англ. пат. 994216; англ. пат. 987372.
 440. K. Wunderlich, H. S. Bier, F. Baumann, FBy, пат. США 3134781; англ. пат. 994216.
 441. I. Von, A. S. Tomcusik, W. B. Hardy, R. E. Herd, CCC, пат. США 2993901; 3004029; 3027373—7; 3030368—9.
 442. E. Honold, R. Müller, CFM, пат. ФРГ 1066304.
 443. M. Scalera, H. E. Westlake, Jr., CCC, пат. США 2655502.
 444. F. Baumann, H. S. Bien, FBy, англ. пат. 797240.
 445. W. Braun, H. Steuerle, A. Schuhmacher, BASF, англ. пат. 1016665; A. Caliezi, W. Kern, CIBA, пат. США 2827464; англ. пат. 807092; 809222; CIBA, англ. пат. 771748; F. Irving, A. Livingston, ICI, англ. пат. 814619; пат. США 2863871.
 446. J. Deinel, DuP, пат. США 3121719.
 447. W. Zerweck, E. Schwamberger, CFM, пат. ФРГ 1171441.

448. H. S. Bien, K. Wunderlich, F. Baumann, FBy, англ. пат. 987372; W. Zerweck, E. Schwamberger, CFM, пат. ФРГ 1197182; IG, герм. пат. 504016; 507344; 509422; 662461.
449. W. Ruppel, BASF, пат. ФРГ 1156528.
450. W. Schmidt-Nickels, G. пат. США 2562872; 2648676; IG, герм. пат. 741735.
451. F. Baumann, H. S. Bien, FBy, англ. пат. 779508; пат. США 2846434; FBy, англ. пат. 838755.
- 451a. IG, герм. пат. 722868.
452. E. Klingsberg, CCC, пат. США 3211754.
453. D. I. Randall, G. пат. США 2855409.
454. J. M. Straley, R. C. Harris, EKCo., пат. США 2656361.
455. P. H. Friedlander, T. H. Goodwin, J. M. Robertson, Acta Cryst., 7, 127 (1954); T. H. Goodwin, J. Chem. Soc., p. 1689 (1955).
456. K. Inukai, A. Ueda, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 53, 175 (1950); Rep. Govt. Chem. Ind. Res. Inst., Tokyo 47, 21, 26 (1952).
457. E. Clar, Chem. Ber., 72, 2134 (1939).
458. D. A. W. Fairweather, J. F. McGeche, ICI, англ. пат. 806384; пат. США 2842561.
459. E. Schwamberger, CFM, англ. пат. 726429; пат. США 2782209; пат. ФРГ 955176.
460. CIBA, англ. пат. 861758; A. Caliezi, W. Kern, CIBA, швейц. пат. 347922; ср. CFM, англ. пат. 690006; 7288554.
461. W. Zerweck, E. Schwamberger, CFM, пат. ФРГ 1187338.
462. P. Kienzi, Fran., франц. пат. 1124539.
463. K. A. J. Chamberlain, ICI, англ. пат. 672905—7.
464. A. Caliezi, W. Kern, CIBA, пат. США 2827464; 2945866; англ. пат. 807092; 858586.
465. K. A. J. Chamberlain, D. A. W. Fairweather, ICI, пат. США 2542312; англ. пат. 672908; K. A. J. Chamberlain, ICI, пат. США 2636034; англ. пат. 678522; W. Zerweck, E. Schwamberger, CFM, англ. пат. 699149.
466. A. Caliezi, CIBA, пат. США 2918345; англ. пат. 859256.
467. A. Caliezi, CIBA, пат. США 2919284; англ. пат. 877487.
468. W. Zerweck, E. Schwamberger, CFM, пат. ФРГ 1187753.
469. H. Scheyer, IG, герм. пат. 470501.
470. CFM, англ. пат. 722575.
471. E. Schwamberger, CFM, пат. ФРГ 1270714.
472. E. Schwamberger, CFM, пат. США 2645634; англ. пат. 715767; ср. Bayer, [93], p. 14.
473. T. Holbro, J. Appl. Chem., 3, 1 (1953).
474. Y. Abe, Y. Nagai, Yuki Gosei Kagaku Kuokai Shi, 14, 220 (1956); J. Arient, Chem. Prumysl., 9, 310 (1953).
475. J. Arient, J. Dvorak, Chem. Prumysl., 14, 357 (1964).
476. H. Sieber, FH, пат. ФРГ 951388.
477. CIBA, швейц. пат. 218368; 222462—72.
478. H. P. Stadler, Acta Cryst., 6, 540 (1953).
479. F. Feichtmayr, J. Schlag, Melliand Textilber., 45, 526 (1964).
480. J. Aoki, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1017 (1968).
481. T. Maki, T. Akamatsu, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 54, 281, 326 (1951); Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 327 (1953); W. Bradley, K. W. Geddes, J. Chem. Soc., p. 1636 (1952); W. Bradley, C. S. Bruce, ibid., p. 1894 (1954); F. B. Stilmar, in Lubs [134], p. 468; FIAT 1313, II, p. 159.
482. W. Schmidt-Nickels, J. Prakt. Chem., [4], 6, 139 (1958).
483. W. Bradley, L. H. Shah, J. Chem. Soc., p. 1902 (1959).
484. Y. Nagai et al., Kogyo Kagaku Zasshi, 70, 66, 72 (1967).
485. S. Akoyoshi, O. Tsuge, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 56, 533 (1953); 57, 296 (1954).
486. R. Neeff, FBy, пат. ФРГ 1257149.
487. A. Caliezi, CIBA, англ. пат. 880575.
488. W. Schmidt-Nickels, D. I. Randall, G. пат. США 2817667.

489. CIBA, нидерл. пат. 6400332.
490. W. L. Berry, W. L. Mosby, CCC, пат. США 2962494.
491. H. Schlichenmaier, H. Pohlmann, FH, пат. США 2882272; 2946794; пат. ФРГ 1005665; FH, англ. пат. 800971.
492. K. Wilke et al., FH, англ. пат. 766345; пат. ФРГ 955085.
493. F. Irving, A. Livingston, ICI, англ. пат. 716558; пат. США 2709170.
494. W. Eckert, W. Dauner, FH, пат. ФРГ 956262.
495. K. Nishio, T. Kasai, S. Tsuruoka, Kogyo Kagaku Zasshi, 71, 2026 (1968).
496. H. Weidinger, H. Eillingsfeld, G. Haese, BASF, пат. ФРГ 1194867; 1159456; ср. BASF, пат. ФРГ 1132931; 1154489; 1237122.
497. BASF, англ. пат. 1061117.
498. D. I. Randall, N. W. Solonen, G. пат. США 2871240.
499. T. Sasa, F. Fujii, T. Aoki, MDW, яп. пат. 20249/63.
500. H. Weidinger, H. Tarnow, J. Kranz, BASF, англ. пат. 1023703.
501. W. Schmidt-Nickels, G. пат. США 2794805.
502. R. L. Walker, DuP, пат. США 3340364.
503. FBy, англ. пат. 788777; R. Knoche, FBy, пат. ФРГ 1031449; пат. США 2888460.
504. W. B. Braun, M. Berfl, BASF, пат. ФРГ 1094897.
505. J. Koch, CIBA, пат. ФРГ 1128584; англ. пат. 887971.
506. W. B. Braun, E. Anton, BASF, пат. ФРГ 1230946; 1213555; франц. пат. 1384677.
507. K. Nagasawa, K. Maehara, Nippon Kayaku Co., яп. пат. 21858/69.
- 507a. F. Irving, D. G. Wilkinson, ICI, англ. пат. 1167044.
508. E. Honold, CFM, пат. ФРГ 1147702.
509. BASF, англ. пат. 1056299.
510. W. B. Braun, E. Anton, BASF, пат. ФРГ 1213554.
511. E. Honold, CFM, пат. ФРГ 950801; ср. G, пат. США 2668815.
512. П. П. Карпунин, М. И. Рудкевич, Е. А. Ржецкий, авт. свид. СССР 204467; 216874.
513. T. Maki, H. Hashimoto, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 54, 479 (1951); Bull. Chem. Soc. Japan, 25, 411 (1952); 27, 602 (1954).
514. А. Е. Порай-Кошиц, Н. Н. Чижевская, ЖОХ, 26, 1950 (1956).
515. J. Arient et al., J. Soc. Dyers Colourists, 85, 246 (1969).
- 515a. J. Arient et al., Collection Czech. Chem. Commun., 24, 111 (1959).
- 515b. J. Arient et al., Collection Czech. Chem. Commun., 31, 1180 (1966).
- 515в. J. Arient et al., Collection Czech. Chem. Commun., 28, 2479 (1963).
- 515г. J. Arient et al., Collection Czech. Chem. Commun., 30, 3818 (1965); Л. М. Голомб и др., Ж. прикл. хим., 36, 1330 (1963); В. Л. Плакидин, Б. М. Красовицкий и др., авт. свид. СССР 114328.
516. J. Arient, Russ. Chem. Rev. (English Transl.), 34, 826 (1965).
517. J. Arient, J. Dvořák, P. Kokes, чех. пат. 108794; R. A. Pizzarello, J. J. De Lucia, P. L. Maguire, IC, пат. США 3072661; IC, англ. пат. 925409.
518. В. Л. Плакидин и др., авт. свид. СССР 182823.
519. G. пат. США 2908685; англ. пат. 848768.
520. Toms River Chem. Corp., англ. пат. 1027134; ср. IG, англ. пат. 313887.
521. J. Arient, J. Dvořák, чех. пат. 105501; 106134; W. Eckert, O. Fuchs, FH, пат. США 2861073; англ. пат. 854162.
522. H. Sieber, FH, англ. пат. 1036273; 1079109; пат. США 3306904.
523. FH, бельг. пат. 643590.
524. FH, бельг. пат. 631368.
525. Y. Yamakazi, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, 20, 1028 (1962).
526. В. К. Манукян, Helv. Chim. Acta, 52, 2143 (1969).
527. J. L. Zakin, Socopu Mobil Oil Co., пат. США 3126341; 3102860; англ. пат. 965922; 969784.
528. M. F. Sartori, A. Oken, H. E. Schroeder, J. Org. Chem., 31, 1498 (1966).
529. H. E. Schroeder, DuP, пат. США 2785167.
530. К. Moidaenke, «Ullmann», Vol. 11, p. 696.
531. С. С. Рахлина, З. А. Струнина, Л. П. Козлова, Текст. пром., № 2, 56 (1962).

532. СССР, англ. пат. 731122; пат. США 2712017; *W. B. Hardy, H. E. Westlake, Jr.*, СССР, пат. США 2716653.
 533. *W. B. Hardy, R. B. Fortenbaugh*, СССР, пат. США 2659727; англ. пат. 715738.
 534. *H. R. Schweizer*, «Kunstliche Organische Farbstoffe», p. 390. Springer, Berlin, 1964.
 535. *В. Я. Файн, Л. М. Голомб, В. Л. Плакидин*, Ж. прикл. хим., **34**, 1640 (1961).
 536. CIBA, англ. пат. 999792.
 537. DH, англ. пат. 961351; 961884-5; 962017; 968468; англ. пат. 930294.
 538. DH, англ. пат. 952803.
 539. CIBA, англ. пат. 1012316.
 540. FH, англ. пат. 916367; *W. Eckert, F. Meininger, G. Pfeiffer*, FH, пат. США 2958696; англ. пат. 853264.
 541. *O. Fuchs, F. Meininger, G. Pfeiffer*, FH, англ. пат. 953172.
 542. *E. Kaplan, W. P. Munro*, СССР, пат. США 2827358.
 543. *W. B. Hardy, E. M. Hardy*, СССР, англ. пат. 710301-2; пат. США 2649452-3.
 544. FH, англ. пат. 1101836.
 545. *J. Deinet*, DuP, пат. США 3238231; 3254935.
 546. *Л. Н. Мизеровский*, Хим. волокна, № 2, стр. 24 (1968).
 547. *W. Eckert, R. Kühne*, FH, англ. пат. 769688; пат. США 2765309.
 548. *F. Meininger, W. Eckert, R. Orthner*, FH, пат. ФРГ 967136.

ФТАЛОЦИАНИНЫ

(Г. Буге)

Государственный институт химической промышленности,
Отдел красителей, Манчестер, Англия

Последние 15 лет характеризуются скорее поступательным движением в области совершенствования процессов производства фталоцианинов, чем какими-либо эффективными новыми разработками. Вместе с тем за этот период сделано очень многое для лучшего понимания химии фталоцианиновых производных, несмотря на трудности, связанные с плохой растворимостью и очисткой исследуемых соединений. Из последних многочисленных обзоров по фталоцианинам наиболее интересны монография Мозера и Томаса [1] с обширной библиографией до 1961 г. и дополняющий ее обзор [2], в котором рассмотрена фундаментальная химия этих производных. Успехи в технологии фталоцианинов хорошо освещены в работах [3].

Производство фталоцианиновых пигментов (α - и β -формы голубого фталоцианина меди и полигалогенсодержащие зеленые фталоцианины) в США в 1966 г. достигло почти 5440 т, в то время как общее производство пигментов составляло 23100 т. Фталоцианиновых красителей было выпущено около 910 т при общем объеме производства 99 800 т [4]. Эти цифры приблизительно составляют одну пятую часть от общего мирового производства, хотя доля пигментов по отношению к красителям не остается постоянной.

Приведенные статистические данные свидетельствуют о том, что наиболее потребляемыми среди пигментов являются фталоцианины. Фталоцианиновые пигменты подробно будут рассмотрены в главе, посвященной пигментам. Несмотря на это, в данной главе освещены некоторые вопросы производства и технологии фталоцианина меди и его производных. Значительную часть непигментных красящих веществ в настоящее время составляют фталоцианиновые активные красители для волокон, которые будут рассмотрены в группе активных красителей. Здесь описаны технически важные фталоцианины, например прямые, образующиеся на волокне и растворимые в органических средах. Обсуждены также современные успехи в области получения и свойств безметаллового фталоцианина, его комплексов с медью и другими металлами.

ФТАЛОЦИАНИН МЕДИ

ПРОИЗВОДСТВО

Хотя технически важными способами производства фталоцианина меди до сих пор остаются первоначально разработанные методы (из фталевого ангидрида и мочевины [5] и из фталонитрила [6, 7]), во всем мире предпринимались огромные усилия по их модификации и совершенствованию. Производители не раскрывают тонкостей применяемой технологии, а патентная литература касается только существующих тенденций. Последние и обсуждаются ниже.

Производство из фталевого ангидрида и мочевины

Стандартные условия этого процесса включают нагревание смеси фталевого ангидрида (4 моль), мочевины (16 моль), хлорида меди(I) (1 моль) и каталитического количества молибдата аммония в высококипящем растворителе типа керосина, нитробензола или трихлорбензола. Растворитель удаляют перегонкой непосредственно из реакционной массы или после фильтрования продукта. Дальнейшая очистка сырого фталоцианина меди зависит от требований, предъявляемых потребителем. Ее проводят либо через тетрасульфат, добавляя к реакционной массе необходимое количество серной кислоты [8], либо растворяя фталоцианин меди в избытке серной кислоты [9].

Синтез фталоцианина меди обычно осуществляют в растворе. Однако процесс можно проводить и без растворителя на обогреваемых вальцах подходящей конструкции [10] или методом непрерывного плавления. Последний можно осуществить путем пропускания тонкого слоя предварительно смешанных реагентов вдоль шнека внутри цилиндра, нагретого до температуры реакции (200—220 °С) [11], или, наоборот, используя предварительно полученный гранулированный фталоцианин меди в качестве среды во вращающемся цилиндре при 180 °С и постоянной подаче и выводе реагентов [12]. Процесс запекания можно также провести нагреванием на противне из нержавеющей стали в присутствии небольшого количества растворителя (например, 10—60% нитробензола от общего расхода) [13].

Заявлено множество предложений по улучшению процесса с использованием растворителя. Добавка хлористого аммония (от 0,4 до 1,5 моль на 1 моль фталевого ангидрида) приводит к небольшому увеличению выхода фталоцианина меди (90% в отличие от 80%). Значительно больше увеличивается выход в случае фталоцианинов других металлов [14] (см. стр. 221). Добавка эквимолекулярного количества серного ангидрида также улучшает

выход конечного продукта [15]. Тот же эффект наблюдается при проведении процесса в присутствии 8-15% (от массы используемого высококипящего растворителя) низкокипящего растворителя, например хлорбензола или смеси ксилолов [16].

Лучшим источником меди и катализатором соответственно остаются хлорид меди(I) и молибдат аммония, несмотря на поиски других вариантов [17, 18].

Фталонитрильный метод

Фирмой IG [6, 7] использовались два различных фталонитрильных метода — процесс с применением пиридина в качестве растворителя и метод запекания. Преимущество последнего состоит в его непрерывности. Эти процессы почти не претерпели изменений и благодаря невысокой стоимости фталонитрила еще конкурируют с методом на основе фталевого ангидрида и мочевины.

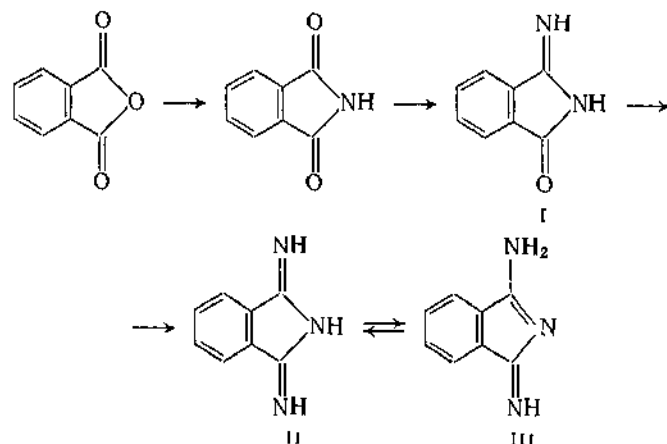
В процессе с участием растворителя органическое основание может быть заменено неорганическим, например едким натром или окисью кальция [19]. В патенте [20] было показано, что реакция чувствительна к растворителю, температуре и источнику меди. Утверждается, что лучшие результаты получаются при проведении реакции фталонитрила в нитробензоле в присутствии безводного аммиака и комплекса аммиака с ацетатом меди. Заявлено, что преимущество этого процесса состоит в том, что он не дает хлорированного фталоцианина меди, который образуется при применении галогенидов меди, хотя того же можно, очевидно, достигнуть при проведении реакции хлорида меди в нитробензоле в мягких условиях в присутствии катализатора. В качестве катализаторов предпочтительны соединения молибдена, титана или железа, которые снижают время и температуру реакции от 10—12 ч при 220 °С до 10—20 мин при 170 °С [21].

Описан процесс без участия растворителя, осуществляемый взаимодействием паров фталонитрила при повышенных температурах (~300 °С) с мелкоизмельченным хлоридом меди(I) во взвешенном слое в токе азота как инертного носителя. Утверждается, что это позволяет непосредственно получить пигментную β-форму фталоцианина меди без каких-либо дополнительных операций по уменьшению размера частиц, являющихся стадиями во всех предыдущих процессах [22].

Большинство приведенных выше процессов, в которых в качестве источника металла используют хлориды меди, сопровождается образованием хлорированного в ядро продукта, особенно если реакция проводится при повышенной температуре. В работе [22a] была изучена кинетика фталонитрильного процесса и сделана попытка разработать эффективный метод получения свободного от хлора продукта.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ

Образование фталоцианинового макроцикла из фталевого ангидрида и мочевины, вероятно, включает следующие стадии:



Мочевина поставляет только три атома азота на молекулу фталевого ангидрида, несмотря на то что в реакцию обычно вводят 4 моль мочевины на 1 моль фталевого ангидрида. Избыток мочевины обеспечивает постоянную поставку продуктов разложения, например аммиака, и способствует стабильному протеканию реакции. С помощью метки ^{14}C доказано, что атом углерода мочевины не входит в состав макроцикла [23]. Показано также, что изотоп ^{14}C исходного фталевого ангидрида в положении 7 содержится как во фталоцианине меди, так и в побочно образующемся фталимиде, в то время как выделяющийся углекислый газ не радиоактивен.

Хотя 1-кето-3-иминоизоиндолин (I) был изолирован еще в первоначальной работе по изучению синтеза фталоцианина из фталевого ангидрида и мочевины, выделение 1-амино-3-иминоизоиндолина (III), таутомерного с диминоизоиндолином (II), было осуществлено значительно позже (в 1949 г.). Это позволило синтезировать фталогеновые красители, широкое применение которых свидетельствует о легкости образования тетрамерного макроцикла из диминоизоиндолиновых фрагментов (см. гл. V).

Механизм фталонитрильного процесса менее ясен. Первая стадия образования фталоцианинов из диамид фталевой кислоты или о-цианобензамида, вероятно, включает дегидратацию. Хотя в принципе фталонитрил способен образовывать промежуточные металлические комплексы (*N*- или π -связанные) легче, чем фталевый ангидрид, они должны были бы значительно отличаться от комплексов на основе III. Трудно объяснить, почему некоторые непременные металлы легко дают фталоцианины из фталонитрила. Очевидно, большую роль играют окислительное состояние меди и

природа связываемого лиганда. Это позволяет предположить, что реакция первоначально включает стадию обмена лигандов. Подобным может быть также и механизм образования безметалльного фталоцианина из фталонитрила.

ПОЛИМОРФНЫЕ ФОРМЫ

Практическое значение имеют две формы фталоцианина меди. Метастабильная полиморфная α -форма с красноватым оттенком образуется при переосаждении сырого пигмента из концентрированной серной кислоты (кислотное пастирование) или «солевым размолом» с неорганической солью и последующей промывкой. Стабильная полиморфная β -форма зеленоватого оттенка, первоначально образующаяся во многих процессах, может быть получена непосредственно из реакции.

Кроме того, идентифицированы четыре других формы фталоцианина меди. γ -Форма образуется при синтезе фталоцианина меди в среде растворителя и последующем пастировании с 60% серной кислотой [25]. Так называемая R-форма более насыщенная, чем α -форма и имеющая более красноватый оттенок, получается сплавлением смеси фталонитрила, мочевины и хлорида меди (I) при интенсивном перемешивании [26]. Две другие, неудачно названные δ -формами, предлагается различать как δB -форму и δK -форму. Первая образуется при обработке α -формы бензолом в водной серной кислоте [27], а вторая — при размоле сырого фталоцианина меди в присутствии хлорида натрия, серной кислоты и мочевины [28]. В патентах утверждается о наличии других полиморфных форм, которые отличаются от α - и β -форм данными рентгеноструктурного анализа [29].

БЕЗМЕТАЛЬНЫЙ ФТАЛОЦИАНИН

ПРОИЗВОДСТВО

В практике находит еще применение старый процесс, основанный на простом деметаллировании динатриевого производного фталоцианина. Последнее получается нагреванием фталонитрила с натриевым алкоколятом высококипящего спирта (например, амиллового) в избытке спирта. Деметаллирование осуществляют обработкой выделенного динатрийфталоцианина метанолом [6, 30]. Общий выход составляет около 70%.

Хотя безметалльный фталоцианин имеет, по-видимому, меньшее практическое значение (в США его производство, очевидно, прекращено [1]), чем пришедшие взамен него более качественные пигментные формы β -фталоцианина меди, в патентной литературе еще публикуются данные по улучшению синтеза этого производного. По патенту [31] более высокие выходы наблюдаются при добавках

к спирту (например, бензиловому) инертного растворителя типа декалина или трихлорбензола. Вместо алкоголятов натрия в реакции со фталонитрилом предложено применять окись кальция (выход 40—50%) [7, 32], гидрид натрия и спирт (80%) [33], тетракис(амилокси)борат натрия (81%) [34] или сульфид натрия в алкоксиэтаноле (84%) [35].

Кроме названных изменений так называемого косвенного метода (т. е. включающего демеаллирование), определенные успехи достигнуты и в случае прямого метода. Прямой метод включает нагревание фталонитрила с основанием, например аммиаком или третичным амином [30], при этом конечный продукт обычно образуется с низким выходом и довольно загрязненным. Лучшие выходы (80%) достигнуты при использовании таких специфических оснований, как пиперидин и циклогексиламин, при этом полученные данные коррелировались с константами диссоциации [36]. Любопытный метод описан недавно в патентах [37]. Он заключается в нагревании фталонитрила с водородом под давлением (200 °С, 15 МПа), предпочтительно в среде растворителя, например диоксана.

Синтез безметалльного фталоцианина из фталевого ангидрида более труден, чем из фталонитрила. Его предложено осуществлять в присутствии либо стехиометрического количества сурьмы [38], либо каталитических количеств тетрахлорида титана и моноэтанол-аминна [39].

СВОЙСТВА

Фталоцианин химически менее устойчив, чем его медный комплекс. Например, в растворе концентрированной кислоты за 20 ч при комнатной температуре он разлагается на 50%. Предполагают, что процесс разложения протекает через протонированные формы ($H_2\Phi cH_4^{4+}$), которые легко гидролизуются с потерей сопряжения в макроцикле. Может быть, это связано с тем, что фталоцианин меди образует выводимый из сферы реакции дисульфат, в то время как безметалльный фталоцианин дает в тех же условиях моносульфат [40, 41]. Устойчивость к серной кислоте при кислотном пастировании возрастает, если проводить операцию в атмосфере азота [42]. Хотя это объясняют отсутствием кислорода, весьма вероятно, что наблюдаемое явление связано также с удалением атмосферной влаги.

Безметалльный фталоцианин можно использовать для препаративного получения металлических производных (см. стр. 217). С другой стороны, образование соли со щелочным металлом или четвертичным аммонием использовано для придания временной растворимости пигменту, например в моноэтиловом эфире этиленгликоля или пиперидине. Такие растворимые формы можно путем разложения вновь перевести в нерастворимое состояние на целлюлозных волокнах в процессе крашения [43].

Аналогичный метод крашения описан в [44]. В нем применяют растворимый продукт реакции (например, окись, см. стр. 239), полученный при обработке безметалльного фталоцианина 30—50% азотной кислотой.

Подобно фталоцианину меди безметалльный фталоцианин существует в нескольких полиморфных формах. Обычно косвенный метод синтеза, описанный ранее, приводит главным образом к α -форме с небольшой примесью так называемых β - и γ -форм. Хотя эти формы различаются по данным рентгеноструктурного анализа, исключено, что γ -форма является просто менее кристаллической формой d -модификации. Для того чтобы получить зеленоватую β -форму, переход в d -форму в процессе обработок можно предотвратить путем размола со специфическим водорастворимым субстратом в присутствии органического растворителя [45, 46]. Улучшенный метод состоит в обработке фталоцианиновой соли щелочного металла с бензиловым спиртом и сульфатом аммония при 180 °С [47]. Недавно описана новая полиморфная X-форма, обладающая повышенной светочувствительностью. Ее получают специфическим размолотом других полиморфных форм [48].

ФТАЛОЦИАНИНЫ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

Рассмотренные способы получения фталоцианина меди из фталевого ангидрида и мочевины (метод 1) и из фталонитрила (метод 2) часто используются для синтеза других комплексов фталоцианина. Существуют также два других важных препаративных способа. В одном из них в качестве исходного продукта применяют дииминоизоиндоллин (метод 3). В другом исходят из фталоцианинового макроцикла, содержащего центральные атомы, способные к замещению, например H, Li или Ca (метод 4).

Многие литературные ссылки, касающиеся получения и свойств фталоцианиновых комплексов, содержатся в работах [1, 2]. В табл. I [49—58] приводятся только избранные ссылки на оригинальную литературу, отражающую современные данные. Они позволяют читателю обратиться непосредственно к деталям проведения синтеза известных продуктов.

НЕПЕРЕХОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

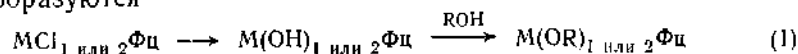
Как видно из табл. I, при синтезе в основном используют методы, разработанные Линстедом с сотрудниками, и даже новейшие комплексы, например фталоцианины галлия, индия, кремния, германия и мышьяка, получают по существу аналогичными способами. Широко применяется метод 2 из фталонитрила, хотя, по-видимому, синтез из *o*-цианобензамида дает в некоторых случаях более высокие выходы (например, $SiCl_2\Phi c$ [55]).

Таблица 1

Получение и свойства фталоцианинов непереходных металлов

Группа	Комплекс	Метод	Свойства	Литература
IA	Li ₂ Фц	2(C ₅ H ₁₁ OLi)	Растворим в ацетоне и спиртах, гидролизуется водой	49
IIA	Na ₂ Фц	2(NaOAm) } 2(KOAm) }	Деметаллируются в CH ₃ OH или минеральной кислоте	50
	K ₂ Фц			50
IIA	BeФц	2 (мелкодисперсный Be)	Гигроскопичен	50
	MgФц			50
IIIB	CaФц	2(CaO)	—	7, 50
	BaФц	2(BaO)	—	50
	ZnФц	2(Zn)	—	50
		1(Zn/TiCl ₄)	—	51
IIIB	CdФц	2(Cd)	—	50
	HgФц	4(HgCl ₂ + Li ₂ Фт)	—	49
	AlClФц	2(AlCl ₃)	Гидролизуется в Al(OH)Фц	50, 52
	GaClФц	2(GaCl ₃)	(Из о-цианобензамида)	53
IVB	InClФц	2(InCl ₃)	(Из о-цианобензамида)	53
	SiCl ₂ Фц	2(SiCl ₄)	Гидролизуется в Si(OH) ₂ Фц	54
		3(SiCl ₄)	—	55
		2(GeCl ₄)	—	56
VB	SnФц	2(Sn)	—	50, 57
	SnCl ₂ Фц	2(SnCl ₂)	—	50, 57
	PbФц	2(PbO)	—	50, 57
	AsClФц	4(AsCl ₃ /ДМФА)	—	58
	Sb ₂ Фц	2(Sb)	Неопределенной структуры	49
	SbClФц	4(SbCl ₃ + H ₂ Фц)	—	49

Наиболее интересные соединения вышеупомянутых серий образуются в результате реакции галоген- или гидроксипроизводных элементов групп IIIB и IVB. Арилокси- и алкилоксипроизводные легко образуются



и имеют значительно видоизмененные физические свойства. Выдающийся пример представляет растворимый в бензоле комплекс Si(OC₁₈H₃₇)₂Фц, который плавится при 152°C без разложения [59]. Важные достижения получены при исследовании кремниевых комплексов. Открыты очень устойчивые силоксановые полимеры, основная цепь которых включает центральные атомы кремния [59 а].

ПЕРЕХОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Табл. 2 содержит последние данные, касающиеся условий получения фталоцианинов переходных металлов. Благодаря результатам, полученным за последние годы, в таблице не представлены только соответствующие комплексы вольфрама, вероятно, вследствие полимерного характера и, следовательно, отсутствия реак-

Таблица 2

Получение и свойства фталоцианинов переходных элементов

Группа	Комплекс	Метод	Свойства	Литература
IVA	TiClФц	4(TiCl ₃)	Окисляется в TiOФц	60
	TiCl ₂ Фц	2(TiCl ₃)	Гидролизуется в TiOФц	61
	TiOФц	Из хлорпроизводного	Вероятно, имеет полимерный характер	60, 61
VA	Zr(OH) ₂ Фц	2(ZrCl ₄)	Другая возможная структура (МОФц) _n · гидрат	62
	Hf(OH) ₂ Фц	2(HfCl ₄)	—	62
	VOФц	2(V ₂ O ₅)	—	50, 63
	NbCl _x (OH) _y Фц	2(NbCl ₃ + NbCl ₅)	Смесевой продукт, частично гидролизованный	64
	TaCl _x (OH) _y Фц	2(TaCl ₅)	Смесевой продукт, частично гидролизованный	64
VIA	CrФц	2[Cr(CO) ₆]	Окисляется в Cr(OH)Фц	65
	Cr(OH)Фц	2[Cr(OC ₂ H ₃) ₃]	—	66
	MoOФц	2(MoO ₂ Cl ₂ /ДМФА)	Образуется с низким выходом	67
VIIA	MnФц	2(Mn)	Деметаллируется в H ₂ SO ₄ , легко окисляется и поглощает O ₂	50, 58
	MnOФц	из MnФц	Полимерного характера	68
	(ReClФц) ₂ · 2PhNH ₂	2[K[ReOCl ₄] + о-дихлорбензол]	Комплексный оксид, разлагается анилином	68a
VIII	FeФц	2(Fe + о-дихлорбензол)	Далее координируется основаниями типа CN ⁻	50
		2Fe(CO) ₅	—	65
	FeClФц	из FeФц	—	49
	RuФц	2(RuCl ₃ + о-дихлорбензол)	—	69
	Os(SO ₄)Фц	2(OsO ₄)	Получается в среде H ₂ SO ₄ ; вероятно, имеет полимерный характер	70
	CoФц	4(Co)	—	50
		1(CoCl ₂)	—	14
	Rh(HSO ₄)Фц	2(RhCl ₃)	Получают пересаживанием из H ₂ SO ₄	71
	Ir(HSO ₄)Фц	2(IrCl ₃)	Происходит частичное хлорирование фталоцианинового ядра	72
IVB	NiФц	1(NiCl ₂)	—	73
	PdФц	4(PdCl ₂)	—	49
	PtФц	2(PtCl ₂)	—	50
	CuФц	1 и 2	(см. стр. 212, 213)	—
	AgФц	4(AgNO ₃)	Ag(I) или Ag(II)?	49
	AuФц	3(AuBr)	Вероятно, Au(II)	74

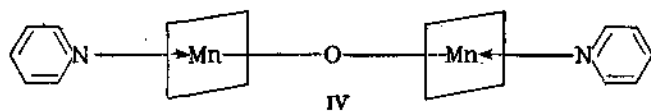
Продолжение

Группа	Комплекс	Метод	Свойства	Литература
Лантаноиды	MФц	2(MCl ₃ + о-дихлорбензол)	M = Eu, Gd, Vb; растворимы в растворителях	75
		2[M(OCOCH ₃) ₃]	M = Pr, Nd, Er; неохарактеризованные смеси	76
Актиноиды	ThCl ₂ Фц	2(ThCl ₄)	Продукт не охарактеризован	77
		4(UO ₂ (NO ₃) ₂ /ДМФА)	—	78
	UO ₂ Фц	2(UO ₂ Cl ₂ /ДМФА)	—	79

ционной способности у галогенидов вольфрама. Следует еще добавить, что значительные трудности могут встретиться при очистке и последующей характеристике фталоцианинов редкоземельных элементов и тяжелых металлов [76, 80].

Как и в случае алюминия, кремния и олова (табл. 1), замещение у центрального атома отмечено для хрома [66], марганца [81] и железа [2]. Однако здесь, в отличие от примеров с переходными элементами, доступность таких соединений обуславливается, главным образом, изменениями координационного числа и степени окисления центрального атома. Ввиду этого, возможно, покажется удивительным, что в литературе не встретились другие примеры; можно было бы ожидать образование комплексов металлов группы VIIA и VIIB с координационным числом пять или шесть. Следует отметить, что идентификация таких комплексов требует особого внимания. Недавно получены фталоцианиновые производные рутения, осмия и иридия как аддукты с фталонитрилом. Делается предположение [82], что фталонитрил удивительно прочно связывается, если он выступает в роли лиганда.

Особое значение имеет изменение степени окисления при обратимом поглощении кислорода, например в случае комплекса MnФц [68]. Такие явления могут иметь место в биологических окислительных процессах. С помощью рентгеноструктурных исследований показано, что пиридиновый комплекс оксида MnФц, которому первоначально приписывали строение Mn^{IV}ORуФц, имеет структуру IV с кислородным мостиком [83]



В обзоре [84] по механизму образования такого комплекса делается предположение, что конечной стадией процесса является дегидратация промежуточного соединения Mn(OH)РуФц. Однако

это требует уточнения, так как вполне возможен многостадийный процесс. Нет никаких данных, противоречащих первоначальной стадии с участием кислорода как π-связанного лиганда. Таким образом, здесь существует аналогия с механизмом образования оксигенированного гема, который был предложен Гриффитсом [84 а]. Способность FeФц давать неустойчивый кислородный комплекс и способность FeФц(4-SO₃H)₄ адсорбировать кислород [84 б] объясняются тем же, что и в случае MnФц. В связи с этим изучение более стабильных комплексов MnФц может внести ясность в механизм процесса с участием FeФц в качестве катализатора (см. стр. 243). Можно сделать предположение, что подобные кислороду двухатомные молекулы CO и NO также способны образовывать комплексы с фталоцианинами металлов (ср. поведение железных комплексов порфирина). Действительно, в работе [85] показано, что β-формы фталоцианинов железа (II), хрома (II), марганца (II) и кобальта (II) (в отличие от комплексов никеля, меди и ванадила) обратимо адсорбируют одну молекулу окиси азота.

Дальнейшее обсуждение методов получения фталоцианинов металлов будет ограничено кратким рассмотрением производства фталоцианинов железа, кобальта и никеля, которые в настоящее время наряду с медным комплексом представляют интерес для практики. Совершенствование оригинального метода через фталевый ангидрид и мочевины заключается, главным образом, в использовании добавок, улучшающих выход конечного продукта. Так, при производстве СоФц применяют хлористый аммоний [14], а при получении NiФц — этансульфонат, тринатрийфосфат или сульфат натрия [86]. Единственное новое видоизменение фталонитрильного процесса заключается в применении гидроокиси кобальта или никеля с трихлорбензолом в присутствии хинолина. Утверждается, что это позволяет получить высокие выходы особенно чистых продуктов [87].

При рассмотрении роли комплексообразующих добавок в синтезе фталоцианина железа из фталимида был сделан вывод, что реакция протекает через ряд стадий, включающих конденсацию и восстановление, и что чрезмерное количество катализатора может затормозить реакцию [88]. Какие-либо дополнительные сведения о механизме образования, кроме приведенных в случае СиФц, отсутствуют. Однако интересно отметить, что образование NiФц из диминоиизоиндолина протекает ступенчато через четыре идентифицируемых промежуточных металлических комплекса [89].

ФТАЛОЦИАНИНЫ МЕТАЛЛОВ, ЗАМЕЩЕННЫЕ В ЯДРЕ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ

В последние годы были приложены значительные усилия по улучшению процесса галогенирования фталоцианина меди и получения таким образом зеленых пигментов (см. гл. VI).

Хлорирование

Стандартный промышленный процесс полного хлорирования CuF_2 базируется еще на использовании расплавленной эвтектической смеси хлоридов алюминия и натрия (см. т. II, с. 1293). Изменения этого процесса включают применение сплавов хлорида алюминия с трехокисью серы или хлорсульфоновой кислотой [90], двухлористой серой [91], хлористым пиросульфурилом, получаемым при совместном нагревании хлорсульфоновой кислоты и хлористого тионила [92], а также в сочетании с двуокисью серы и хлором [93] или хлористым сульфурилом и однохлористой серой [94] в качестве прямых хлорирующих агентов фталоцианина меди. Сообщается, что плав хлорида алюминия и двуокиси серы достаточно подвижен и был использован для частичного хлорирования CoF_2 при получении кубовых красителей [95].

Возможные неорганические растворители для галогенирования фталоцианинов, например хлорсульфоновая или серная кислота, обычно считают менее подходящими с точки зрения нежелательных бурно протекающих побочных реакций (окисление, сульфирование). Однако утверждается, что хлорирование CuF_2 в хлорсульфоновой кислоте однохлористой серой в присутствии хлорида иода как катализатора хорошо протекает при относительно низкой температуре ($< 100^\circ\text{C}$) [96]. Введение в CuF_2 1—2 атомов хлора (продукт, используемый для стабилизации голубого пигмента) можно легко осуществить при низкой температуре в олеуме [97]. В качестве растворителей для галогенирования недавно предложены тетрахлориды титана и кремния [98].

Органические растворители типа четыреххлористого углерода, нитробензола или хлорированных бензолов обычно непригодны [99] вследствие ограниченной растворимости в них субстрата даже при повышенном давлении. Предложены новые растворители, такие, как перхлорциклопентан и перхлориндан [100], органические сульфокислоты (например, смесь изомерных толуолсульфокислот) [101], смесь трихлорбензола с абразивным материалом, например размолотым хлоридом натрия [102]. Применение расплавленного фталевого ангидрида вновь приобрело ценность при осуществлении хлорирования в присутствии молибденовых катализаторов (MoCl_5 или MoO_3) в связи с утилизацией дихлорфталевого ангидрида [103].

Описано хлорирование фталоцианина меди при 200°C в вертикальном кипящем слое в токе азота [104]. Проведены рентгенографические исследования производных фталоцианина меди с различным содержанием хлора (главным образом, 4, 8 и 16 атомов на молекулу), изучена связь между степенью полиморфизма и ингибированием роста кристаллов при содержании хлора более восьми атомов на молекулу [105].

В патентах, по существу касающихся фталоцианина меди, часто описываются методы хлорирования безметалльного фталоцианина и фталоцианинов других металлов. В частности, улучшен процесс получения безметалльного полихлорфталоцианина, хотя продукт имеет ограниченное практическое значение. В нем предложено применять смесь двуокиси серы и хлора, трихлорбензол в качестве реакционной среды и трехсернистую сурьму как катализатор [106].

Бромирование

Хотя уже давно было известно, что бромированные продукты имеют ценный более желтоватый оттенок, чем соответствующие хлорированные продукты [107], товарная форма смешанного бромхлорпроизводного фталоцианина меди была выпущена только в 1959 г. [108]. Технические трудности встретились при разработке оптимальных условий и контроля одновременного процесса бромирования и хлорирования. Полное бромирование (т. е. введение 15—16 атомов брома) чрезвычайно затруднительно. Легко получается продукт, содержащий 11—12 атомов брома и 3—4 атома хлора, он имеет наиболее желтоватый оттенок.

Процессы, описанные в последних патентах, основаны главным образом на применении расплава хлорида алюминия. Чаще всего для галогенирования рекомендуется использовать элементарный бром в сочетании с хлором или другими хлорирующими агентами в очень специфических условиях [109—111]. Предложено в качестве источника брома в эвтектику вводить бромид натрия [94, 112—114], который позволяет получить высокую степень конверсии и провести преимущественное бромирование по сравнению с хлорированием при пропуске через плав хлора. Возможный недостаток такого метода состоит в том, что для получения относительно высокобромированных продуктов используемое количество бромида натрия приводит к нежелательному загустеванию плава. Чтобы избежать этого, требуется значительный расход хлорида алюминия. Для придания плаву большей подвижности рекомендовано использовать хлорсульфоновую кислоту [115]. При совместном применении брома и хлора эффективным агентом может быть хлорид брома. В качестве смесового галогенирующего агента предложено употреблять бром с хлористым тионилем в среде хлористого пиросульфурила [116].

Большое значение имеет место вступления атомов галогена. Преимущественное введение брома в положения 3 приводит к максимально возможному желтоватому оттенку пигмента. Этого можно достигнуть при последовательном добавлении брома и хлора к расплаву хлорида алюминия и серного ангидрида [110]. Ниже приведены значения максимумов поглощения спектров

отражения смесевых бромхлорпроизводных, полученных таким способом, нм:

β -CuФц	α -CuФц	H ₂ Фц	CuФцCl ₁₅	H ₂ ФцCl ₁₅	CuФцBr ₆ Cl ₈	CuФцBr ₈ Cl ₆	CuФцBr ₁₁
480	482	484	495	498	501	504	510

Из приведенных данных можно судить об оттенках бромхлорпроизводных по сравнению с другими фталоцианинами.

Синтезы из хлор- или бромфталевых производных

Частично хлорированный фталоцианин меди, содержащий около одного атома хлора на молекулу, применяется главным образом для стабилизации α -формы пигмента (см. гл. VI). В производстве этого удобно достигнуть, добавляя к исходному фталевому ангидриду и мочевины соответствующее количество 4-хлорфталевого ангидрида. Наоборот, в случае фталонитрильного процесса реакцию проводят в растворителе типа нитробензола с хлоридом меди и третичным ароматическим основанием так, что осуществляется одновременное частичное хлорирование в желаемой степени [117, 118].

Тетра- и октагалогенфталоцианины меди можно получить из соответствующих галогенсодержащих фталевых ангидридов. Однако эти производные находят ограниченное применение в технике, несмотря на то что фталоцианин меди из эквимолекулярных количеств монохлор- и дихлорфталевых ангидридов CuФцCl₆ описан как основа для Павлиньюго синего ($\lambda_{\text{макс}}$ 485 нм) [119]. Цветовые оттенки и другие физические свойства продуктов, содержащих от 1 до 16 атомов брома и полученных из 4-бром-, 4,5-дибром- и тетрабромфталевых ангидридов, описаны в [120].

Значительно более важен синтез полностью галогенированных фталоцианинов меди из тетрагалогенфталевых ангидридов. Многие предложения по улучшению производства фталоцианинов, описанные ранее, пригодны и в случае гексадекахлорфталоцианина меди. Кроме этого, в патентах предложены и другие новшества. Для повышения выхода и чистоты конечного продукта реакцию тетрахлорфталевого ангидрида рекомендуется проводить в присутствии таких специфических катализаторов, как гексафтортитанат аммония [121], и других производных титана и циркония [122]. Стадия удаления отработанного катализатора обычно сопровождается потускнением пигмента. Это же имеет место и в случае загрязнения пигмента остатками катализатора. В связи с этим предпочтением отдается продуктам, полученным методом галогенирования [123]. Недавно заявлено о том, что синтез из тетрагалогенфталоцианина в присутствии хлорида меди (I), мочевины и нитробензола приводит к высокому выходу продуктов хорошего качества [124].

Фторфталоцианины

Введение фтора прямым фторированием фталоцианина меди или обменной реакцией полихлорфталоцианина меди с плавиковой кислотой не так легко осуществить (см. т. II, с. 1294). Новые продукты получены при обработке медного производного фталоцианинтетра-4-карбоновой кислоты смесью четырехфтористой серы и фтористого водорода. При этом происходит превращение карбоксильных групп в CF₂-группы и вступление фтора в бензольные ядра. Такие продукты, например CuФцF₄(CF₃)₄, обладают удивительным свойством — растворимостью в органических растворителях типа ацетона [125]. Недавно ставший доступным тетрафторфталоцианинрил был использован для синтеза гексадекафторфталоцианина меди [126], нет сомнений, что этот продукт имеет те же недостатки, что и описанные на стр. 224.

Сульфокислоты и их производные

Сульфокислоты

Простые сульфокислоты CuФц(SO₃H)_n, где n = 2, 3 или 4, например Прямые синие 86 и 87 (CI), имеют ограниченное применение и вытеснены более качественными прямыми и активными красителями (см. соответствующую главу).

Первоначальные методы сульфирования фталоцианина меди олеумом не претерпели каких-либо заметных изменений. При осуществлении контроля они позволяют получить ряд простых производных с сульфогруппами, главным образом в 3-положении. Из 4-сульфофталевой кислоты можно синтезировать изомерные серии. Дисульфокислоту получают непосредственно запеканием фталонитрила (4 моль) с сульфатом меди (1 моль) в присутствии бисульфата натрия (8 моль) при 2000°C. Такой результат несколько неожидан, так как ни фталонитрил, ни фталоцианин меди не способны в заметной степени сульфироваться при нагревании с бисульфатом натрия [127].

Новые области применения сульфированных фталоцианинов меди включают их использование в качестве добавок для ускорения естественного испарения воды (10 г/м³ повышает скорость испарения на 29%) [128]; как анионов для образования растворимых в гликоле солей Виктории чисто-синего ВО или других основных красителей для паст шариковых ручек [129]; а также как красителей для текстиля, которые можно применять одновременно с заключительной отделкой, включающей термообработку [130].

Фталоцианин кобальта частично сульфруется (содержание моносульфокислоты — от 15 до 40%) в 10%-ном олеуме в мягких условиях с образованием кубового красителя Индантренового ярко-синего 4G (CI Кубовый синий 29) [131]. Обсуждение строения его лейкопроизводного см. стр. 240. Дисульфокислота фталоцианина кобальта, судя по патенту [132], образуется с лучшим

выходом при сульфировании в инертной атмосфере (концентрированная серная кислота, 8 ч при 120 °С или 26%-ный олеум, 18 ч при 20—30 °С, под углекислым газом). Она применяется как катализатор окисления при осветлении бензина [133]. Кобальтовый комплекс фталоцианинтетра-4-сульфоокислоты был получен Фукада из аммониевой соли 4-сульфоталеовой кислоты и мочевины [134]. Тем же автором синтезированы аналогичным путем тетрасульфоокислоты фталоцианинов никеля [135], железа [136], хрома [137], марганца и цинка [138]. При образовании подобных тетрасульфоокислот в водной среде из безметальной фталоцианинтетра-4-сульфоокислоты [139] лимитирующей стадией процесса является ионизация N—H-связи, которая катализируется частицами типа MeOH^+ [140].

Галогенангидриды сульфоокислот

Сульфохлориды фталоцианина — наиболее важные промежуточные продукты для получения сульфамидов, эфиров сульфоокислот и различных продуктов восстановления. Сульфохлоридная группа образуется в результате обработки фталоцианина хлорсульфоновой кислотой при повышенной температуре (120—140 °С), она вступает преимущественно в положение 3. Число сульфохлоридных групп (от одной до четырех) зависит от выбранных условий — времени и температуры реакции. Реакция сульфохлорирования более специфична, чем сульфирование, при котором образуется небольшое количество 4-сульфопроизводного. В реакционной смеси присутствует часть сульфоокислоты, находящейся в равновесии с сульфохлоридом. Для полного завершения реакции необходимы такие вспомогательные агенты, как пентахлорид или трихлорид фосфора, хлористый тионил. Такие хлорирующие агенты обычно добавляют в конце реакции для сдвига равновесия. Однако даже в этом случае довольно трудно получить чистые сульфохлориды, вследствие легкости их гидролиза.

4-Замещенные сульфохлориды можно получить только из соответствующих сульфоокислот реакцией с хлорсульфоновой кислотой или таким хлорирующим агентом, как пентахлорид фосфора в растворителе (например, нитробензоле).

Фталоцианин меди легко протонируется с образованием частиц, почти неограниченно растворимых в хлорсульфоновой кислоте [141] и вполне устойчивых в условиях реакции. Вместе с тем в патентах часто встречаются сульфохлориды фталоцианинов других металлов, получаемые в аналогичных условиях, хотя некоторые металлочелоческие комплексы фталоцианинов, например железа, значительно менее стабильны и требуют применения специальных условий.

Несмотря на то, что сульфофториды могут быть получены реакцией обмена сульфохлоридов с фторидом щелочного металла, образующиеся продукты неизбежно представляют смеси типа $\text{CuF}_x(\text{SO}_3\text{H})_x(\text{SO}_2\text{F})_y$, где y не превышает единицы.

Сульфамиды и эфиры сульфоокислот

Группы $-\text{SO}_2\text{NH}-$ или $-\text{SO}_2\text{NR}-$ ($R =$ алкил или арил) представляют особый интерес. Они служат мостиковыми группами, связывающими фталоцианин (особенно фталоцианин меди) и некоторые другие группировки, и вводятся для видоизменения физических и химических свойств пигмента. В действительности это дает несомненно более широкие возможности изменения свойств молекулы, позволяющие применять хромофор не только в качестве пигмента, но и в других разнообразных целях.

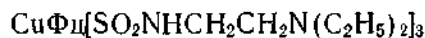
Красители, растворимые в органических средах. Сульфамиды на основе простых аминов типа циклогексиламина нашли широкое использование благодаря их способности растворяться в органических средах. Лучшие по качеству продукты применяются, например, для паст шариковых ручек, резины, парафинов, лаков, полимерных составов и крашения ацетата целлюлозы в массе. Их синтезируют из γ -метоксипропиламина [142], γ -изобутоксипропиламина [143], лаурилгидроксипропиламина [144], трет-додецилтриэтилентетрамина [145] и *O*-этил-*O'*- γ -аминопропилового диэфира этиленгликоля [146]. Все эти продукты имеют ярко-синий или бирюзовый оттенок. Некоторого изменения цвета можно достигнуть одновременным введением другого хромофора. Например, использование *N*- γ -изопропоксипропиламида 4-амино-2'-нитродифениламин-4'-сульфоокислоты приводит к растворимому в органических растворителях зеленому красителю [147].

Другой путь введения олеофильных групп состоит в образовании соли. Фталоцианины, содержащие сульфамидные и сульфо-группы, дают устойчивые соли с 1-додецил-2-иминоимидазолидином [148] или γ -(2'-этилгексокси)пропиламином [149], а основные сульфамиды типа $\text{CuF}_x[\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_{2-3}$ [150] образуют растворимые в гликоле соли с монооктилфталатом [151].

Введение функциональных групп. Еще более важной при рассмотрении получения фталоцианиновых производных является группировка $-\text{SO}_2\text{N}(R)-$, способная к дальнейшим превращениям. Среди боковых групп, содержащих активные водородные атомы, преобладают аминогруппы. Образование таких остатков достигается реакцией сульфохлорида с одной из аминогрупп диамина, например алкилендиамина, фенилендиамина или фенилендиаминсульфоокислоты [152]. Подобные фталоцианиновые промежуточные продукты особенно важны в области активных красителей для присоединения активных групп ацилированием. Они также используются для получения прочных выкрасок путем дальнейших обработок красителя на волокне (особенно целлюлозном) такими агентами, как эпоксидами [153], изоцианатами [154] и акрилоильными производными [155]. Гидроксиалкильные группы, особенно во фталоцианиновых гидроксиэтилсульфамидах, могут быть

поперечно связаны на волокне обработкой полиметилольными соединениями [156].

Боковые третичные аминогруппы интересны благодаря их способности образовывать водорастворимые соли, а также превращению при дальнейшем алкилировании в катионные красители, например $\text{CuФц}[\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]_{2-3}$ [150]. Один из возможных методов получения продуктов типа



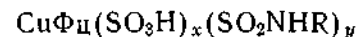
состоит в алкилировании натриевого производного первичного сульфамида 1-диэтиламино-2-хлорэтаном [157]. Способность фталоцианиновых сульфамидов давать водорастворимые натриевые производные позволяет провести аширование, например хлористым циануром [158]. Эта способность была также использована в процессе крашения, основанном на осаждении нерастворимого вторичного сульфамида, например $\text{CuФц}(\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5)_3$ на волокне [159].

Введение боковых металлизруемых групп приводит к протравным красителям, получившим некоторое практическое значение. Кроме ранее использовавшихся аминсалициловых кислот [7] для этой цели могут также применяться аминокламинсалициловые [160] или дигидроксibenзолкарбоновые кислоты (например, β -резорциловая кислота) [161]. Последние из названных кислот дают устойчивые эфиры.

Если при обработке текстильных материалов преконденсатами полимеров (например, при придании ткани несминаемости) использовать красители с группами, способными взаимодействовать с полимером, то можно одновременно повысить прочность выкраски, которая будет обеспечиваться поперечной сшивкой молекул красителя. С этой целью можно ввести метилольные группы, которые легко образуются при обработке формальдегидом водорастворимых фталоцианиновых красителей, содержащих сульфамидные [162], сульфонгидразидные [163], аминотриазинильные [164, 165] или глиоксальдиуреинового остатка. Последние могут быть получены из сульфамида [162] или эфира сульфокислоты [166].

Принцип поперечношитых сополимеров, содержащих красители, был распространен на винилсодержащие красители. Подходящую эмульсию предварительно полученного сополимера можно применить для текстильных материалов как один из вариантов использования содержащих пигмент систем, позволяющих улучшить прочность выкраски к трению [167]. Например, соединение $\text{CuФц}(\text{SO}_3\text{H})_x(\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}=\text{CH}_2)_y$, способное сополимеризоваться с бутилакрилатом, метилметакрилатом и *N*-метилметакриламидом в подходящей смеси растворителей, можно употреблять в смеси с одним из них для печати [168].

Другие водорастворимые красители. В прямых красителях для целлюлозных материалов и бумаги общей формулы



варьирование x , y и R приводит к значительным изменениям свойства и субстантивности красителя. В связи с этим такие производные имеют явное преимущество по сравнению с сульфированными продуктами, так как здесь имеется возможность получения красителя с заданными характеристиками. Явное влияние x и y на насыщенность цвета обычно обусловливается агрегацией и другими физическими явлениями в процессе и после крашения. Недавно найдено [169], что для бумаги особенно пригоден продукт с $R = \text{H}$, $x = 0,5 \div 0,9$ и $y = 2,1 \div 2,5$ при $x + y = 3$ (приводимые значения, как и во всех подобных случаях, представляют среднестатистические значения для смесевых продуктов). Некоторый дополнительный интерес имеют красители с $R =$ циклогексил, $x = 1$ или 2, $y = 2$, так как они могут быть получены частичным гидролизом три- или тетрасульфамидов концентрированной серной кислотой [170].

Несмотря на многочисленные работы по синтезу соединений вышеуказанной общей формулы с различными x , y и R , применение анионных фталоцианиновых красителей для нецеллюлозных волокон, в частности для шерсти и синтетических полиамидов, связано с некоторыми проблемами (слабые и неровные выкраски). Фирма Geigy предложила использовать фталоцианины, содержащие сульфатированные гидроксикалсульфамидные остатки (например, $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$). По данным патента [171] особенно хорошие результаты получены для шерсти. Для шерсти также пригодны соответствующие тиосульфаты ($R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SSO}_3\text{H}$) [172], в частности Прочный бирюзово-синий SW для шерсти (Интионовый ярко-синий 5GL) $\text{CuФц}(3\text{-SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SSO}_3\text{H})_3$. Однако указанный краситель обладает активными свойствами и химически взаимодействует с цистеином волокна [173]. Красители для шерсти образуются при сульфатировании гидроксинарильных производных, например соединения $\text{CuФц}(\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OH})_4$.

Применение видоизмененных водорастворимых фталоцианиновых красителей для шерсти все же может потребовать использования особых методов крашения с добавками вспомогательных веществ для достижения оптимальных результатов [175, 176].

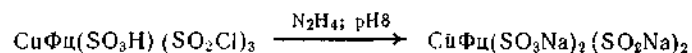
Введение хромофора, содержащего нитрогруппу, при взаимодействии сульфохлорида фталоцианина меди с 4-амино-4'-нитродифениламин-2'-сульфокислотой позволяет получить красители для кожи и бумаги [177]. Можно ввести боковые меркаптогруппы и получить сернистые красители. Активные красители образуются из сульфохлорида и аминафенилтиосульфатов или диаминодифенилдисульфидов [177a].

ДРУГИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ, СОДЕРЖАЩИЕ НЕПОСРЕДСТВЕННО СВЯЗАННУЮ СЕРУ

Восстановление сульфохлоридов фталоцианина

Идентифицированные продукты восстановления содержат сульфидные (SO₂H) или тиольные (SH) остатки и получают обычными методами, применяемыми в случае ароматических сульфохлоридов. Вместе с тем продукты почти неизбежно содержат некоторое число сульфогрупп, образующихся в результате гидролиза.

Синтез фталоцианинсульфиновых кислот с использованием в качестве восстановителей сульфита или бисульфита описан в [178, 179]. Однако значительный гидролиз снижает число возможных сульфиновокислых остатков. Утверждается, что превосходным восстановителем является гидразин в слабощелочных средах [180]:



Эта реакция протекает в настолько мягких условиях, что возникает вопрос, не сопровождается ли образование сульфонгидразидов в методах [163, 181] побочными процессами восстановления.

Если при восстановлении 3- или 4-тетрасульфохлоридов фталоцианина меди сульфогидратом натрия или сульфидом натрия в мягких условиях применять избыток восстановителя, то образуются продукты типа CuФц(SO₂Na)₂(SO₂SNa)₂ [182, 183].

Фталоцианинсульфосульфидные кислоты, получаемые указанными выше методами, можно использовать как красители [179]. Однако они более интересны в качестве промежуточных продуктов. Сульфиновокислая группа алкилируется, например, окисью этилена [178] или реагирует с тиоцианатом аммония, тиомочевинной или тиосульфатом, образуя тиоциано- или полисульфидные производные, которые могут применяться как сернистые красители [184]. Такой метод получения CuФц(4-SCN)₄ из CuФц(4-SO₂Cl)₄ может рассматриваться как еще один возможный путь синтеза этого продукта в дополнение к оригинальному методу, исходящему из CuФц(4-NH₂)₄ [185].

Меркаптофталоцианины синтезируют восстановлением сульфохлоридов цинком [186] или железом [187] в кислой среде. Их применяют для синтеза сернистых красителей или, как и сульфидные кислоты, в качестве промежуточных продуктов. Алкилирование меркаптогрупп осуществляют дихлорэтаном, окисью этилена [188], эпибромгидрином [189] или хлоруксусной кислотой [190]. Как сернистые красители меркаптопроизводные при использовании в сульфидных ваннах дают оттенки от серовато-зеленых до синих. Утверждается, что продукты лучшего качества образуются, если восстановление сульфохлоридной группы проводить в присутствии

тиомочевины [191] или если предварительно полученные меркаптопроизводные обработать элементарной серой [192]. Сернистые красители можно получить прямым путем, добавляя при фталонитрильном процессе серу, как это предложено в случае фталоцианина кобальта [193].

Тиоэфиры

Реакция полигалогенфталоцианинов с меркаптанами или тиофенолами приводит к соответствующим тиоэфирам [194]. Образующиеся продукты типа CuФц(S—C₆H₄—CH₃-n)₄₋₈ окрашены в зеленый цвет, растворимы в органических растворителях (например, бензоле) и могут употребляться для крашения синтетических полиамидов в массе [195]. Подобное арилмеркаптопроизводное при сульфировании дает прямые красители [196], а его хлорсульфирование [197] или хлорметилирование [198] приводит к промежуточным продуктам для различных красителей, растворимых в органических средах.

Сульфоны

Сульфохлориды фталоцианина трудно ввести в реакцию Фриделя—Крафтса. Трудно осуществить также взаимодействие фталоцианина как субстрата с арил- или алкилсульфохлоридами. Это частично можно объяснить низкой растворимостью фталоцианиновых реагентов. Однако моно(фенилсульфонил)фталоцианин кобальта — кубовый краситель с повышенной прочностью к хлору — можно получить при взаимодействии фталоцианина кобальта с C₆H₅SO₂Cl в присутствии SbCl₃ как катализатора [199]. При этом одновременно происходит частичное хлорирование.

ЗАМЕЩЕННЫЕ АЛКИЛПРОИЗВОДНЫЕ

Соединения, содержащие хлорметильные группы, и их производные

Наиболее важными из этих соединений являются хлорметилфталоцианины. По значимости они близки к сульфохлоридам и служат промежуточными продуктами для получения ряда соединений путем обмена атома хлора. Как и сульфохлориды, хлорметильные производные могут реагировать с аминами, фенолами и другими соединениями, содержащими активные водородные атомы. Они меньше подвержены гидролизу, который обычно снижает выходы целевых продуктов. Однако красители из них обладают более тусклым оттенком и поэтому менее привлекательны, чем аналогичные производные из сульфохлоридов.

Первоначальный метод хлорметилирования фталоцианинов действием *сис*-дихлордиметилового эфира или параформальдегида в расплаве хлорида алюминия [200] был распространен на производные, содержащие, например, арилтио-, арилокси- или арильные остатки [201]. Другие процессы включают реакцию параформа с фталоцианином, растворенным в смеси серной и хлорсульфоновой кислот [202], или реакцию дихлордиметилового эфира в сернокислом растворе [202а]. Такими методами можно ввести от одной до восьми хлорметильных групп или получить смесь продуктов. Обычно для последующего достижения растворимости и других свойств красителя достаточно ввести от двух до четырех хлорметильных остатков.

Из хлорметилированного фталоцианина меди получают катионные (ониевые) соединения, которые используются как образующиеся на волокне красители, например Алциановый синий 8GX (CI 74240).

Кроме классического метода кватернизации третичного амина в некоторых случаях полезно использовать реакцию хлорметильного производного с вторичным амином и последующим алкилированием, например диметилсульфатом [203] или окисью этилена [204]. В случае изотиоурониевого производного образуются продукты, пригодные для крашения полиакрилонитрила [205]. Интересные ониевые производные образуются при кватернизации *N,N*-диметиламиноуксусной кислоты. Они представляют цвиттер-ионы типа $\text{CuF}_{12}[\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-]_n$ и пригодны для крашения целлюлозных волокон в щелочной среде [206].

Свойства четвертичных соединений можно изменять, варьируя характер *N*-заместителей. Если один из заместителей — гидроксильная группа, как в случае $\text{CuF}_{12}[\text{CH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})]_3$, образующегося при взаимодействии диметиламинометилового производного с окисью этилена, то продукты особенно пригодны как для крашения, так и для печати целлюлозных материалов. Они также пригодны для паст шариковых ручек [207]. Если кватернизуемым агентом является *N,N*-диметилгидразин, то образуются красители с лучшей растворимостью в воде [208]. Для продуктов, применяющихся в качестве временно растворимых красителей, которые разлагаются на волокне под действием щелочи, наиболее пригодны, судя по патентам [209], четвертичные соединения на основе ω -хлор-*N*-метилфтальмида.

Несмотря на то, что третичные амины могут быть получены алкилированием $\text{CuF}_{12}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_n$, например формальдегидом [209, 210], их обычно синтезируют из хлорметильных соединений и вторичных аминов. Растворимые в органических средах продукты образуются из алкиламинов с более длинной алкильной цепью, например из диизобутиламина [211] или на основе гетероциклических аминов типа гексаметиленмина или пиридина [212]. Диэта-

ноламиновые производные типа $\text{CuF}_{12}[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]_{3-4}$ можно этерифицировать уксусным ангидридом [213] или серной кислотой [214]. В первом случае получают продукты, растворимые в органических средах, во втором — водорастворимые. Как и сульфохлориды, хлорметильные производные способны реагировать с бифункциональными аминами, например γ -диметиламинопропиламин, образуя основные красители [150].

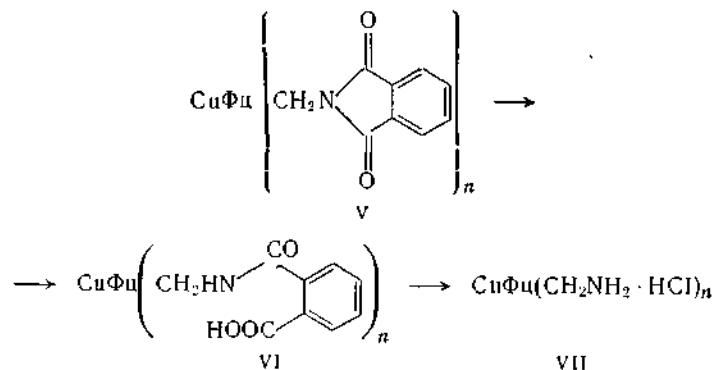
Производные, содержащие третичные аминогруппы, также применяются для стабилизации пигментов [215—217], а в виде солей, например $\text{CuF}_{12}[\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HCl}]_3$, — для крашения бумаги [218]. При взаимодействии хлорметилированного фталоцианина меди с первичными аминами, например изопропиламин [219], получают продукты полимерного характера, пригодные в качестве добавок к пигментам для повышения их устойчивости к флокуляции.

Описаны и другие продукты, полученные из хлорметилированного фталоцианина меди. Так, при действии сульфидов образуется $\text{CuF}_{12}(\text{CH}_2\text{SH})_n$ [220], тиосульфатов — $\text{CuF}_{12}(\text{CH}_2\text{SSO}_3\text{H})_n$ [221]. Реакцией Фриделя — Крафта синтезированы замещенные бензильные производные. С помощью этой реакции можно ввести боковые функциональные группы при использовании подходящих агентов, например додецилбензола (продукт реакции растворим в органических средах) [222], метилфенилтиоэфира (для последующего синтеза третичного производного) [223], фенолов [224] или *m*-аминофенола (для последующего ацилирования) [225]. Водорастворимые красители образуются при сульфировании хлорметилфталоцианинов олеумом [226]. Наоборот, в присутствии олеума можно провести хлорметилирование бисхлорметилловым эфиром одновременно с сульфированием [227].

Амидометилирование

При реакции формальдегида с сернокислым раствором фталоцианина меди в молекулу вступает одна или две гидроксиметильных группы [228]. Более интересной реакцией является взаимодействие фталоцианина меди с *N*-метилольными соединениями. В этом случае образуются более важные аминотетильные производные. Фталоцианин меди реагирует со смесью фталимида и параформальдегида [229] (или с предварительно полученным ω -гидрокси-*N*-метилфтальмидом [230]) в сернокислой среде с образованием фталимидометильных производных (V). Другой вариант синтеза включает реакцию с ω -хлор-*N*-метилфтальмидом в расплаве хлорида алюминия [230]. Такие производные можно частично гидролизовать щелочью в карбоксильные соединения (VI), которые в свою очередь при дальнейшем гидролизе (обработка кислотой) превращаются в аминотетильные соединения (VII). Свободные основания соединения (VII) неустойчивы, но при контролируемых

условиях могут вступать в дальнейшие реакции (например, алкилирования или ацилирования)



Наличие полярной группы в VI позволяет использовать подобные продукты в качестве добавок к пигментам для увеличения их стойкости к флокуляции [231]. За счет полярной группы можно получить соли с четвертичными аммониевыми катионами, например гексадецилбензилдиметиламмонием, растворимые в масле и спирте [232]. Если в вышеуказанном процессе вместо фталимида взять 4-сульфофталимид, то образуются водорастворимые продукты, которые в присутствии гидразина могут быть использованы как временно растворимые красители [233]. Реакция амидометилирования фталоцианина кобальта с помощью фталимида или ацетамида приводит к кубовым красителям с повышенным сродством [234]. Если в реакцию амидометилирования ввести хлорацетамид (в присутствии P_2O_5), то образуются продукты типа



атом хлора которых может быть использован в дальнейших реакциях кватернизации, и т. д. [235].

Другие алкилпроизводные

Другие случаи прямого алкилирования фталоцианинов довольно редки. Взаимодействие фталоцианина меди с гептилодидом приводит к тетразамещенному продукту, который фторируется и растворяется при обработке растворителем $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$ [236]. Если продукты нельзя получить через реакции хлорметилирования и амидометилирования, то их обычно синтезируют из соответственно замещенных фталонитрила или фталевого ангидрида. Так, например, поступают в случае тетраметил- и октаметилфталоцианинов меди [237].

АМИНОПРОИЗВОДНЫЕ

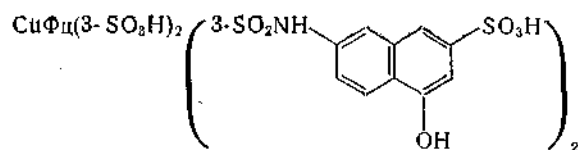
Хорошо известным промежуточным продуктом является тетра-(4-амино)фталоцианин меди, получаемый восстановлением соответствующего нитросоединения. Некоторые усовершенствования его производства описаны ранее (см., например, [11]). Утверждается, например, возможность синтеза тетра-(4-нитро)фталоцианина меди из 4-нитрофталимида. О получении сернистых красителей из аминфталоцианинов уже сообщалось (см. стр. 230). Последние работы в этой области были посвящены применению замещенных аминфталоцианинов. Хлорсульфирование и последующее восстановление железом в кислой среде приводит к зеленовато-серым сернистым красителям [238]. В случае $\text{CuФц}(\text{NO}_2)_4$ введение серы можно осуществить на стадии хлорсульфирования [239]. Продукты реакции фталоцианина меди с гидроксиламином в хлорсульфоновой кислоте в присутствии молибдата аммония оказались аналогичны продуктам, полученным из $\text{CuФц}(\text{NH}_2)_4$ [240]. Прямое аминирование, вероятно, происходит и в других условиях, а именно в случае реакции гидроксиламина в расплаве хлорида алюминия [241]. Отмечается, что реакционная среда в этой реакции оказывает такое же влияние, как и при хлорметилировании. Интересные данные по аминированию гидроксиламином приведены в работах японских авторов [242].

Ациламинопроизводные предложены в патентной литературе как активные красители, но значение их мало. Диазопроизводные применяются только для получения сернистых красителей. Недавно описано их интересное использование в качестве инициаторов полимеризации, при которой хромофор включается в полимер [243].

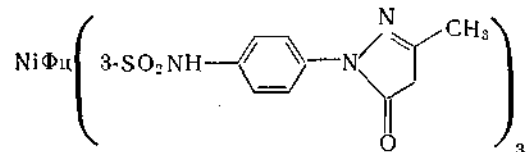
АЗОФТАЛОЦИАНИНЫ

Связывание азо- и фталоцианинового хромофоров можно осуществить несколькими способами. Образующиеся при этом продукты, особенно зеленого цвета, имеют некоторое значение. Из обсужденного ранее материала по химии фталоцианина видно, что наиболее распространены сульфамидные производные. Предпочтительный метод их получения основан на реакции сульфохлорида фталоцианина с азосоставляющей, содержащей аминогруппу, например аминафтолом или аминоарилпиразолоном. Продукт реакции можно затем ввести в реакцию азосочетания с подходящей диазосоставляющей и получить прямой или активный краситель. Так, из 1-аминофенил-3-метил-5-пиразолонов [244] образуются зеленые красители, а на основе остатка Аш-кислоты в качестве азосоставляющей (VIII) получают красители от коричневого до фиолетового цветов [245]. Эти фталоцианинсодержащие азосоставляющие, например IX, также имеют значение и в азидном

крашении для получения зеленых оттенков на волокне [246]



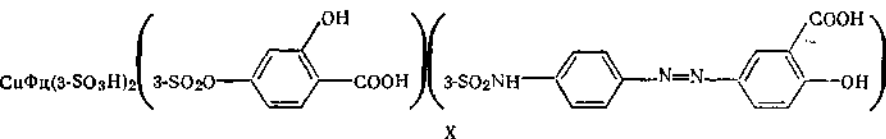
VIII



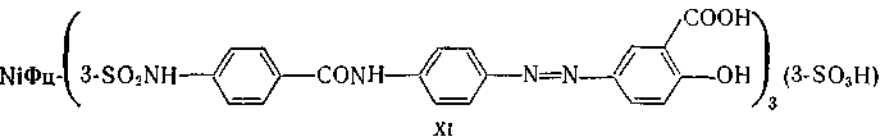
IX

С другой стороны, фталоцианинсульфамиды из *m*-фенилендиамин-4-сульфоислоты можно использовать в качестве диазосоставляющих [247]. Однако это менее перспективно вследствие возможных затруднений при диазотировании.

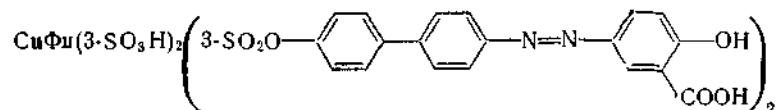
В реакцию с сульфохлоридами фталоцианинов можно ввести аминоазокрасители. Наиболее интересные производные этого типа, например X [248] и XI [249], содержат протравные группировки. Некоторые гидроксиназокрасители дают аналогичные эфиры типа XII [250]



X



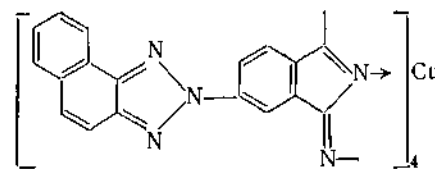
XI



XII

Применение сульфохлоридов для получения удовлетворительных азофталоцианиновых пигментов сопряжено с трудностями, так как процесс сопровождается образованием сульфокислоты. Существуют две возможности: использование метиленовых азосоставляющих типа $\text{CuФц}(\text{CH}_2\text{NHCOSCH}_2\text{COCH}_3)_4$ [251] или синтез мак-

роцикла из азозамещенных фталевых кислот. Если в качестве аминоазосоединения взяты 4-аминофталева кислота и β -нафтиламин, то реакция протекает с одновременным образованием триазольного кольца и получается зеленый пигмент (XIII) [252]



XIII

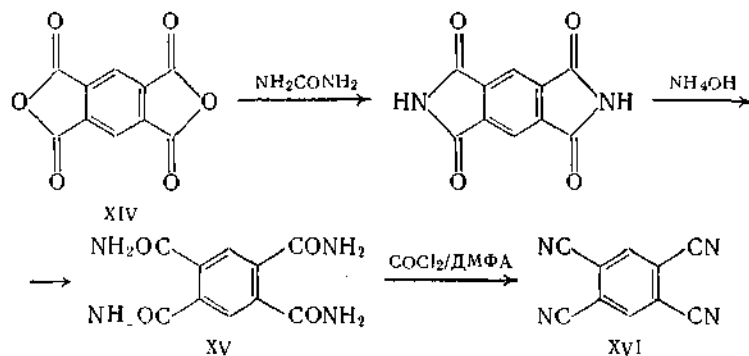
ДРУГИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Тримеллитовая кислота может быть использована, если необходимо — в сочетании с фталевой кислотой, для получения фталоцианинкарбоновых кислот или их амидов. Образование последних трудно избежать в процессе, использующем мочевины [11, 253]. Обнаружено, что карбоксифталоцианины полезны для крашения полиэфигов и полиамидов в массе [254].

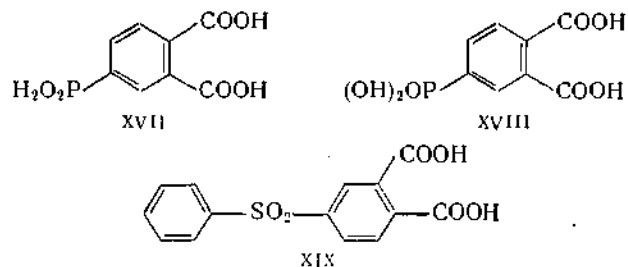
Использование при синтезе фталоцианина некоторых тетрациано- или тетракарбоксарильных соединений приводит к полимерным продуктам [1]. Для этой цели особенно подходят пиромеллитовые производные вследствие их доступности. Пиромеллитовый диангидрид (XIV) дает медные производные от сине-зеленого до черного цвета, которые трудно охарактеризовать и проанализировать [255]. Для них указана молекулярная масса вплоть до 4000, и сделано предположение о линейной, а не графитоподобной структуре [256]. Отмечено образование зеленых продуктов, растворимых в щелочи и, следовательно, содержащих концевые карбоксильные группы [257]. Различные полимеры получены из 1,2,4,5-тетрацианобензола (пиромеллитонитрила XVI), который можно синтезировать из XIV. Дегидратацию диамида XV проводят в диметилформамиде при действии хлористого тионила [258] или фосгена [259]. Так можно получить синевато-черные пигменты, которым приписывают сотовую структуру* [259]. На основе XVI описан полимерный безметалльный фталоцианин для применения в качестве высокотемпературного смазочного материала, который может химически связываться с металлической поверхностью подшипника [260]. Русские ученые на полупроводниковых материалах показали, что полимеры

* Полимерные фталоцианины получают также полициклотетрамеризацией производных кислот жирного или ароматического ряда (А. А. Берлин, А. И. Шерле. Энциклопедия полимеров. Т. 2, М., 1974; с. 691; Inorg. Macromol. Rev., 1971, v. 1, № 3, p. 235; Усп. химии, в печати). Они устойчивы до 300–350 °С на воздухе и до 400–450 °С в инертной атмосфере (А. А. Берлин, Г. В. Белова, А. И. Шерле. Высокомолекулярное соед., 14А, № 9, 1970 (1972). — Прим. ред.

обладают повышенной электропроводностью по сравнению с фталоцианиновыми мономерами * [261]



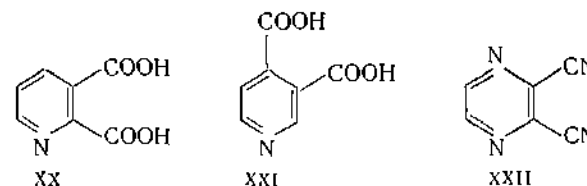
o-Дикарбоксифенилфосфиновая (XVII) [253] и *o*-дикарбоксифенилфосфорная (XVIII) [262] кислоты были использованы для синтеза производных фталоцианина меди, которые пригодны соответственно как вещества, повышающие устойчивость пигментов к флокуляции, и как красители для хлопка, растворимые в щелочах. Фталоцианин меди из дифенилсульфон-3,4-дикарбоновой кислоты (XIX) применялся как промежуточный продукт для синтеза хромировочных красителей [263]



Из пиридин-2,3-дикарбоновой кислоты (хинолиновой кислоты XX) [264], пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты (цинхомероновой кислоты XXI) [265], 2,3-дицианопиридина и 2,3-дицианопиразина (XXII) [266] получены азафталоцианины и изучены их свойства.

* Полифталоцианины — органические полупроводники ($\sigma = 10^{-2} \div 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $E = 0,5 - 0,2 \text{ эВ}$) см. Л. Г. Черкашина, Е. Л. Франкевич, И. В. Еремина и др. Высокомолекулярные соединения, 1965, 7, 1264 (1965); А. И. Богуславский, А. И. Шерле, А. А. Берлин. ЖФХ, 1964, т. 38, № 5, с. 1118. ПФЦ обладают высокой активностью в реакциях окислительно-восстановительного типа (С. З. Рогинский, А. А. Берлин, Л. Н. Куцева, Р. М. Асеева и др. ДАН СССР 1963, т. 148, с. 118; Т. Н. Андрианова, А. И. Шерле, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, Серхим., 1973, т. 3, с. 531. — Прим. ред.

Утверждается, что добавка небольшого количества хинолиновой кислоты при промышленном производстве хлорфталоцианина меди улучшает качество пигмента [267]. После алкилирования можно получить четвертичные производные азафталоцианинов, которые могут использоваться подобно алциановым [268]



РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ

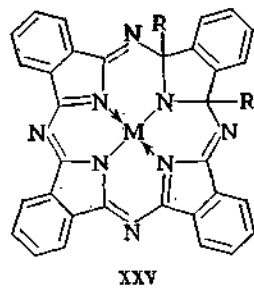
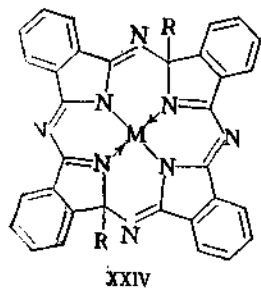
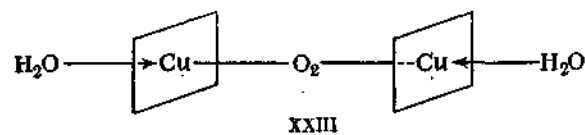
Химия окисления и восстановления фталоцианиновых производных плохо изучена, поскольку продукты реакции часто имеют неопределенное строение. Несмотря на это, они могут найти интересные области применения, особенно если реакция обратима. Действие селективных окислителей и восстановителей использовалось для идентификации многих типов фталоцианиновых красителей [269].

Молекулы с кислородным мостиком и комплексы с π -связанным кислородом уже обсуждались, и вполне вероятно, что они могут быть получены не только при действии элементарного кислорода, но и других окислителей.

Такие окислители, как азотная кислота, перманганат или сульфат церия, особенно при реакции с растворами фталоцианинов, разрушают макроцикл с образованием фталимида или других продуктов деструкции. Элвидж [270] обнаружил специфическое поведение бихромата и разработал метод титрования фталоцианина металла 0,01 н. раствором этого реактива для определения окислительного состояния хелатированного металла. Такой метод применим для широкого ряда металлических производных, кроме фталоцианина платины, который исключительно устойчив к окислению. Изменение поведения различных окислителей навело на мысль [271] о возможности использования сернокислого раствора фталоцианина меди в качестве селективного реактива на окислители.

Японские исследователи показали, что контролируемое окисление азотной кислотой в органическом растворителе приводит к ряду продуктов, некоторые из них способны обратимо восстанавливаться в пигменты на волокне [44, 272]. Предполагается [273], что пурпурный продукт, полученный при действии на CuPhc азотной кислотой при 0°C , имеет строение XXIII. Аналогичная структура приписана и в случае железного и марганцевого производных. Подобный продукт может давать фталоцианин кобальта [274], но при этом возможно образование четырех других продуктов окисления

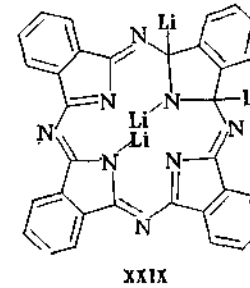
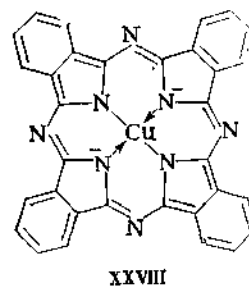
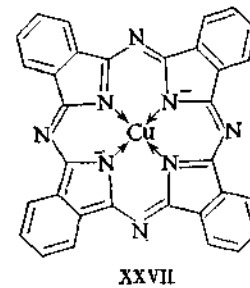
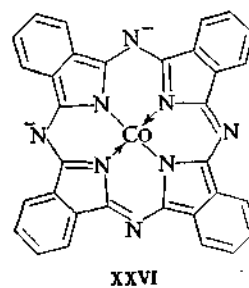
[275]. Последние имеют неопределенное строение, но должны быть отнесены к циклотетраизоиндоленинам, впервые описанным много лет назад. Действие азотной кислоты приводит к образованию гидроксильных групп (XXIV или XXV, R = OH), а бром в метаноле дает бром- и метоксипроизводные (XXIV или XXV, R = OCH₃ или Br) [276]. Подобные продукты можно также получить окислением дихлорамином-Т или *N*-бромсукцинимидом [277], гипохлоритами или перекисями (дающими XXIV или XXV, R = OCOR) [278, 279].



Обратимое восстановление в отличие от гидрирования включает присоединение электронов к внутреннему кольцу или центральному атому металла или к обоим этим центрам. Лучший способ изображения продуктов таких процессов восстановления, особенно в отношении локализации заряда на атомах азота, до некоторой степени проблематичен. Псевдолейкосоединению, образуемому при кубовании Индантренового ярко-синего 4G [131] гидросульфитом, была приписана структура аниона (XXVI) [280]. Однако ясно, что возможны и другие резонансные структуры или различно заряженные частицы. Возможно также изменение окислительного состояния кобальта. Восстановление фталоцианина меди металлическим калием в жидком аммиаке, вероятно, дает Cu(0) анион (XXVII) [281], хотя высказывалось предположение об образовании Cu(II) аниона (XXVIII) [282]. Аналогичные варианты предлагались также для фталоцианина кобальта (XXVI).

Бородкин [283] приписал восстановленному литием фталоцианину структуру (XXIX), т. е. представил еще один вариант карбаниона (ср. формулы XXIV и XXV; R = Li). Таубе с сотрудниками подтвердил [284], что состав соответствует Li₄Фц·8ТГФ, и более логично считает, что добавочные электроны локализованы на нижней разрыхляющей π -орбитали фталоцианина. Это важно при рас-

смотрении восстановленных литием производных фталоцианинов



переходных металлов, в случае которых возможно большое разнообразие окислительных состояний центрального атома металла. Ступенчатый процесс восстановления дилитиевого производного бензофенона в тетрагидрофуране описывается уравнением (3):



где, например, M = Mn [285], Cr [286] или Fe [287]. В результате достигаются низшие окислительные состояния и образуются кристаллические комплексы нулевой валентности.

При восстановлении фталоцианина железа кипячением в изопропиловом спирте образования гидроксида металла не обнаруживается [288]. Гидридные сдвиги также отсутствуют и в ПМР-спектре восстановленного сульфидом или гидразином СоФц(4-SO₃H)₄ [289]. Поэтому вполне возможно, что гидриды (и, вероятно, алкилы) переходных металлов способны стабилизироваться путем комплексообразования с фталоцианиновым лигандом.

Индукцированное светом одноэлектронное восстановление производных фталоцианина меди удивительно легко проходит в присутствии некоторых доноров, например аминов [290]. Это открывает широкое поле деятельности для изучения химии реакционноспособных фотохимически возбужденных состояний.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В обзоре [2] приведена очень удачная подборка литературы по спектрам поглощения и отражения, спектрам флуоресценции, ЭПР-, ПМР- и ИК-спектрам, магнитной восприимчивости и электрическим свойствам фталоцианинов*. Такое постоянно растущее накопление информации неизбежно приведет к лучшему пониманию строения и свойств этого важного класса соединений. Однако следует особо подчеркнуть, что решающую роль при таких исследованиях имеет чистота соединения, сама по себе оценка которой сопряжена со значительными трудностями. Данный раздел не посвящен детальному рассмотрению всех перечисленных физических свойств фталоцианинов, а включает лишь краткое изложение данных ЭПР-спектроскопии и влияние на них чистоты продуктов.

Данные ЭПР спектроскопии очень важны, так как они связаны с относительными энергиями *d*-орбиталей переходных металлов. С их помощью можно получить сведения о природе связи и наличии радикалов, например в окислительно-восстановительных процессах [291]. Холмогоров [392] пришел к выводу, что сигналы фталоцианинов не связаны с самой структурой или с α - или β -модификациями, а принадлежат либо примесям, либо условиям, которые приводят к появлению неспаренных электронов в кристалле. Эта точка зрения находится в соответствии с предположением [293] о том, что наблюдаемые явления объясняются примесями кислорода, адсорбированного внутри или на поверхности кристалла. Существенно, что такие относительно грубые методы очистки, как перекристаллизация из серной кислоты или промывка органическими растворителями, только постепенно уменьшают интенсивность сигнала в ЭПР-спектре, а дополнительная сублимация образца обычно приводит даже к его увеличению. Отсюда следует, что большинство образцов, взятых для физических исследований, вероятно, содержат либо указанную, либо какую-нибудь другую примесь, которая приводит к искажению результатов. Поэтому ЭПР-спектры могут служить только для качественной характеристики фталоцианинов, получение чистых образцов которых является узким местом исследования.

Значительный вклад при изучении фототропии и агрегации фталоцианинов вносит исследование спектров поглощения различных сульфокислот фталоцианина меди. Фототропия объясняется индуцированным светом обратимым одноэлектронным восстановлением комплекса (подтвержденному ЭПР-спектроскопией) и может быть связана со степенью агрегации [294]. Показано, что 4-замещенные сульфокислоты значительно более агрегированы, чем 3-изомеры.

* О применении гамма-резонансной спектроскопии для исследования полифталоцианинов железа см. Н. И. Шапиро, И. П. Суздаев, В. И. Гольданский и др. Теор. и эксперим. химия, 1975, т. 11, № 3, с. 330. — Прим. ред.

Это объясняется стерическими факторами. Особенно сильно такой эффект проявляется для $\text{CuPc}(4\text{-SO}_3\text{H})_4$, который хотя и растворим в воде, практически не обладает никакой субстантивностью по отношению к целлюлозе [295].

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФТАЛОЦИАНИНОВ

На развитие фталоцианинов сильно воздействуют технологические требования. Первоначально технология красителей играла доминирующую роль. Появление новых областей применения фталоцианинов в качестве полупроводников [296], высокотемпературных смазочных веществ [297], специальных полимеров и катализаторов привело к более тщательному изучению как химических, так и физических свойств. Несомненно, области применения будут расширяться и дальше, и практическое использование послужит новым толчком для подобных исследований. Ссылки на патенты, касающиеся первых трех из упомянутых выше областей, уже указаны. Применению фталоцианинов как катализаторов посвящены работы по исследованию каталитического окисления и автоокисления [1, 298]. Патенты содержат сведения о процессе окисления меркаптанов в нефтяных фракциях [87, 299].

Можно выделить два уже наметившихся очень важных направления исследования фталоцианинов, успехи в которых могут привести к значительному прогрессу.

Первое посвящено изучению сверхплоских лигандов и изменениям окислительного состояния фталоцианинов переходных металлов [300]. Более глубокое понимание этих взаимосвязанных факторов позволило бы не только получить новые интересные металлические комплексы, но и пролило бы дополнительный свет на химию родственных природных продуктов и биологических процессов. Новые подходы могут возникнуть при расширении реакций обмена лигандов с использованием в качестве исходных материалов других металлических производных, например карбониллов, как это недавно сделано для некоторых порфиринов [301].

Второе направление касается фталоцианинов, растворимых в органических средах. Использование таких фталоцианинов чрезвычайно облегчает процессы очистки, изучение их свойств и применение в качестве красителей.

Современная технология красителей и пигментов большей своей частью базируется на фталоцианине меди и его замещенных. Фталоцианины многих других металлов часто считаются непригодными как пигменты даже после дополнительных обработок [1, 302]. Однако не следует забывать о возможности дальнейшего замещения у центрального атома, которое может значительно улучшить красящие свойства таких фталоцианинов. Этот подход особенно интересен для получения более высокоокрашенных соединений на основе макроциклов порфиринового типа.

В настоящей главе обсуждение было преднамеренно ограничено рассмотрением тетрабензотетраазпорфинов. Однако следует хотя бы упомянуть и о других родственных порфинах. Наиболее значительные успехи были достигнуты Линстедом и сотрудниками в области азпорфинов [303] (хотя они ограничивались исследованием этих соединений как красителей [304]). Результаты интенсивных исследований других металлопорфиринов недавно систематизированы Фолком [305]. Стимулируются работы в области природных соединений, в частности витамина В₁₂ [306]. Хотя ранее уже высказывалась мысль о применимости данных, полученных при изучении фталоцианинов, к химии природных соединений, при современных успехах науки не исключена и обратная связь.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. H. Moser, A. L. Thomas, «Phtalocyanine Compounds.» Reinhold, New York, 1963.
2. A. B. P. Lever, Advan. Inorg. Chem. Radiochem., 7, 27 (1965).
3. R. E. Brouillard, Am. Ink. Maker, 35, 36 (1957); G. Booth, Chimia (Aarau), 19, 201 (1965).
4. Production and Sales, Tariff Commission, 1966.
5. M. Wyler and ICI, англ. пат. 464126; A. Riley and ICI, англ. пат. 476243.
6. BIOS 960.
7. FIAT 1313, Vol. III.
8. G. Barnhart and DuP, пат. США 2602800.
9. CCC, англ. пат. 1107527.
10. A. P. Hopmeier, E. N. Blackstead and Sun. Chem. Corp., пат. США 3280142.
11. E. F. Klenke and DuP, пат. США 2964532.
12. D. E. Mack and Hercules Powder Co., пат. США 3188318.
13. CIBA, англ. пат. 909375.
14. M. H. Fleysher and Allied Chem. Corp., пат. США 3074958.
15. H. Gerson, W. E. Bachman and Allied Chem. Corp., пат. США 3300512; англ. пат. 1116409.
16. M. Dudnikov and CCC, пат. США 2657213.
17. В. Ф. Бородкин, К. В. Усачева. Изв. вузов. Хим. и хим. технол., 3, 142 (1958).
18. F. H. Moser and Standard Ultramarine, пат. США 2469663.
19. R. Stocker, A. Bucher and CIBA, пат. США 2276598; англ. пат. 538957.
20. Sherwin-Williams Co., англ. пат. 640576.
21. G. Schulz, R. Poister, F. J. Frank, G. Wellenreuther and BASF, фр. пат. 1484927; 1515285.
22. H. F. Bartolo, J. H. Braun, C. H. Winter and DuP, пат. США 3230231.
- 22a. H. Kujoshi, J. Japan. Soc. Col. Mater., 39, 129 (1966).
23. S. N. Brumfield, V. W. Foltz, C. M. McGhee, A. L. Thomas, J. Org. Chem., 27, 2266 (1962).
24. S. N. Brumfield, B. C. Mays, A. L. Thomas, J. Org. Chem., 29, 2484 (1964).
25. J. W. Eastes and CCC, пат. США 2770629.
26. F. L. Pfeiffer and CCC, пат. США 3051721.
27. B. P. Brand and ICI, англ. пат. 912526; пат. США 3150150.
28. Kemisk Vaerk Koge, англ. пат. 981364; пат. США 3160635.
29. R. H. Wiswall and CCC, пат. США 2486351.
30. I. M. Heilbron, E. Irving, R. P. Linstead, J. F. Thorpe and ICI, англ. пат. 410814.
31. CIBA, англ. пат. 708039.
32. R. A. Brooks and DuP, пат. США 2681348.

33. CIBA, англ. пат. 712455.
34. G. Hess, M. Maurer, Ann. Chem., 658, 21 (1962).
35. E. Stocker, A. Pugin and Gy, пат. США 3060189; англ. пат. 952775.
36. W. L. Rintelman and DuP, пат. США 2485167; 2485168.
37. H. Mueller and BASF, англ. пат. 998255; пат. США 3297712; авт. заявка ФРГ 1234342.
38. F. F. Ehrlich and DuP, пат. США 2820796.
39. H. Yagi, T. Hori and NSK, япон. пат. 6127/55; CA, 51, 16558 (1957).
40. Y. Bansho, T. Sekiguchi, M. Yamashita, Kogyo Kagaku Zasshi, 65, 2023 (1962); CA, 58, 12705 (1963).
41. Б. Д. Березин, ЖФХ, 35, 2494 (1961).
42. R. R. Merner and DuP, пат. США 2917518.
43. C. J. Pederson and du Pont, пат. США 2741531; 2741534.
44. Kogyogyuzutsuin, япон. пат. 11349/66; Derwent Japan, 5, No. 26 (1966).
45. CIBA, англ. пат. 687387.
46. BASF, пат. ФРГ 950799; CA, 53, 3721 (1959).
47. CIBA, англ. пат. 708040.
48. J. F. Byrne, P. F. Kurz and Xerox Corp., пат. США 3357989; англ. пат. 1116554.
49. P. A. Barrett, D. A. Frye, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 1157 (1938).
50. P. A. Barrett, C. E. Dent, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 1719 (1936).
51. M. Shinabe et al. and NSK, япон. пат. 842/54; CA, 49, 11019 (1955).
52. J. E. Owen, M. E. Kenney, Inorg. Chem., 1, 331 (1962).
53. D. Colaitis, Bull. Soc. Chim. France, p. 23 (1962).
54. R. D. Joyner, M. E. Kenney, Inorg. Chem., 1, 236 (1962); пат. США 3094536.
55. M. K. Lowery, A. J. Starshak, J. N. Esposito, P. C. Krueger, M. E. Kenney, Inorg. Chem., 4, 128 (1965).
56. R. D. Joyner, M. E. Kenney, J. Am. Chem. Soc., 82, 5790 (1960); пат. США 3094535.
57. W. J. Kroenke, M. E. Kenney, Inorg. Chem., 3, 251 (1964).
58. H. A. Rutter, J. D. McQueen, J. Inorg. & Nucl. Chem., 12, 361 (1960).
59. P. C. Krueger, M. E. Kenney, J. Org. Chem., 28, 3379 (1963).
- 59a. Chem. Eng. News, 40, 41 (1962).
60. R. Taube, Z. Chem, 3, 194 (1963).
61. B. P. Block, E. G. Meloni, Inorg. Chem., 4, 111 (1965).
62. В. Е. Плющев, Л. П. Шкловер, И. А. Роздин, ЖНХ, 9, 125 (1964); см. также P. Mühl, Z. Chem., 1, 352 (1967).
63. J. M. Assour, J. Goldmacher, S. E. Harrison, J. Chem. Phys., 43, 159 (1965).
64. J. C. Burbach and Union Carbide, пат. США 3137703; см. также Ю. А. Буслаева, А. А. Кузнецова, Л. Ф. Горлчева, Изв. АН СССР. Неорг. матер., 3, 170 (1967).
65. E. G. Meloni, L. R. Ocone, B. P. Block, Inorg. Chem., 6, 424 (1967).
66. J. A. Elvidge, A. B. P. Lever, J. Chem. Soc., 1257 (1961).
67. H. A. O. Hill, M. M. Norgett, J. Chem. Soc., (A), 1476 (1966).
68. J. A. Elvidge, A. B. P. Lever, Proc. Chem. Soc., p. 195 (1959).
- 68a. H. Przywarska-Boniecka, Roczniki Chem., 40, 1627 (1966); CA, 66, 72008 (1967).
69. P. C. Krueger, M. E. Kenney, J. Inorg. & Nucl. Chem., 25, 303 (1963).
70. Б. Д. Березин, Н. И. Сосникова, ДАН СССР, 146, 604 (1962).
71. Б. Д. Березин, ДАН СССР, 150, 1039 (1963).
72. Б. Д. Березин, Г. В. Сеникова, ДАН СССР, 159, 117 (1964).
73. N. A. Ebert, H. O. Gottlieb, J. Am. Chem. Soc., 74, 2806 (1952).
74. A. MacCragh, W. S. Koski, J. Am. Chem. Soc., 87, 2497 (1965).
75. М. Г. Гуревич, К. Н. Соловьев, ДАН БССР, 5, 291 (1961).
76. И. С. Кирия, П. Н. Москалев, Ю. А. Макашев, ЖНХ, 10, 1951 (1965).
77. L. Wolf, H. J. Jahn, J. Prakt. Chem., [4], 1, 257 (1955).
78. N. A. Frigerto and U. S. Atomic Energy Commission, пат. США 3027319.
79. J. E. Bloor, J. Schlabit, C. C. Walden, A. Demerdache, Can. J. Chem., 42, 2201 (1964).

80. *H. C. Kirin, P. H. Moskalev, V. Я. Мишин*, ЖОХ 37, 280 (1967).
 81. *G. Engelsma, A. Yamamoto, E. Markham, M. Calvin*, J. Phys. Chem., 66, 2517 (1962).
 82. *I. M. Keen, B. W. Materbi*, J. Inorg. & Nucl. Chem., 27, 1311 (1965).
 83. *L. H. Vogt, A. Zaitkin, D. H. Templeton*, Inorg. Chem., 6, 1725 (1967).
 84. *A. Yamamoto, L. K. Philips, M. Calvin*, Inorg. Chem., 7, 847 (1968).
 84a. *J. S. Griffiths*, Proc. Roy. Soc., A235, 23 (1956).
 84b. *D. Vonderschmitt, K. Bernauer, S. Fallab*, Helv. Chim. Acta, 48, 951 (1965).
 85. *C. Ercolani, C. Neri*, J. Chem. Soc. (A), 1715 (1967); 2123 (1968).
 86. *R. E. Brouillard and Gy*, пат. США 2647127; 2647128; 2673854.
 87. *P. Urban and Universal Oil Products*, пат. США 3140292; англ. пат. 1062602.
 88. *А. П. Руденко, Н. П. Добросельская*, ЖОХ, 30, 3077 (1960); 31, 3667 (1961); 32, 531 (1962).
 89. *T. J. Hurley, M. A. Robinson, S. I. Trotz*, Inorg. Chem., 6, 389 (1967).
 90. *A. Caliezi, W. Kern, T. Holbro and CIBA*, пат. США 2862929; англ. пат. 821629.
 91. *F. F. Ehrlich and DuP*, пат. США 2833784.
 92. *J. D. Stewart, K. G. Hargreaves and Gy*, англ. пат. 926978.
 93. *D. I. Randall, J. Taras and G*, пат. США 2873279; англ. пат. 818831.
 94. *A. Hamilton, J. D. Stewart and Gy*, пат. США 3320276; англ. пат. 925379.
 95. *D. I. Randall, J. Taras and G*, пат. США 3009919; англ. пат. 867035.
 96. *H. Holtzman, E. Simon and Ansbacher-Siegle*, пат. США 2662085.
 97. *G. Geiger and S*, пат. США 3030379; англ. пат. 878753.
 98. *S*, англ. пат. 1032012.
 99. *В. Ф. Бородкин, К. В. Усачева*, ЖПХ, 29, 1487 (1956).
 100. *Fbu*, англ. пат. 736436.
 101. *H. Holtzman, E. Simon and Ansbacher-Siegle*, пат. США 2793214.
 102. *G. R. Genta and Allied Chem. Corp.*, пат. США 2995552.
 103. *R. M. Ferrill and Hercules Inc.*, англ. пат. 1068590; авт. заявка ФРГ 1271860.
 104. *G. Barnhart, R. W. Grimble and DuP*, пат. США 2586598.
 105. *M. Shigemitsu*, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 607 (1959); CA, 54, 7728 (1960).
 106. *G*, англ. пат. 809498.
 107. *A. L. Fox and DuP*, пат. США 2247752.
 108. *E. A. Wich*, Am. Ink Maker, 37, 26 (1959); Am. Dyestuff Repr., 48, 42 (1959).
 109. *R. Fazackerley, A. Kershaw and ICI*, англ. пат. 850232; 932943.
 110. *V. A. Giambalvo, W. L. Berry and CCC*, пат. США 3332961.
 111. *G. Geiger, A. Geiger and S*, фр. пат. 1283566.
 112. *G*, англ. пат. 933242.
 113. *R. Fazackerley, A. Kershaw and ICI*, англ. пат. 925266.
 114. *L. Waerth, G. Chabrier and Fran*, фр. пат. 1263272.
 115. *CIBA*, англ. пат. 910137.
 116. *Fbu*, англ. пат. 949714.
 117. *J. Jackson and DuP*, пат. США 2933505.
 118. *R. Polster, R. Schroedel, D. von Pigenot and BASF*, англ. пат. 1073348.
 119. *Interchemical Corp.*, англ. пат. 717783.
 120. *Y. Bansho, S. Suzuki, T. Sekiguchi, I. Saito*, Kogyo Kagaku Zasshi, 65, 2027 (1962); CA, 58, 12705 (1963).
 121. *Interchemical Corp.*, англ. пат. 892735.
 122. *E. B. Newton, H. J. Kehe, B. F. Goodrich Co.*, пат. США 2824107; 2824108.
 123. *В. Ф. Бородкин, Я. Г. Ерыкалов, К. В. Усачева*, ЖПХ, 29, 1606 (1956).
 124. *Gy*, англ. пат. 1013370; фр. пат. 1389808.
 125. *V. Weinmayer and DuP*, пат. США 3006921.
 126. *D. E. M. Wotton and Imperial Smelting Corp.*, англ. пат. 1037657.
 127. *E. F. Klenke and DuP*, пат. США 3041347.
 128. *B. S. Wildt, W. B. Tuemmler and Monsanto*, пат. США 3099630.
 129. *C. Q. Miller, W. W. Ranson and DuP*, пат. США 2950285; 2950286.
 130. *CIBA*, англ. пат. 957231; 1313698.
 131. *F. Baumann, B. Bienert and Fbu*, пат. США 2613128; англ. пат. 704310.
 132. *M. H. Fleysner, W. B. Richards and Allied Chem. Corp.*, пат. США 3091618.
 133. *Universal Oil Products*, англ. пат. 849998.
 134. *N. Fukada, Nippon Kagaku Zasshi*, 75, 1141 (1954); CA, 51, 12729 (1957).
 135. *N. Fukada, Nippon Kagaku Zasshi*, 75, 586 (1954); CA, 51, 11154 (1957).
 136. *N. Fukada, Nippon Kagaku Zasshi*, 76, 1378 (1955); CA, 51, 17945 (1957).
 137. *N. Fukada, Nippon Kagaku Zasshi*, 77, 1421 (1956).
 138. *N. Fukada, Nippon Kagaku Zasshi*, 79, 396, 980 (1958); CA, 54, 4612 (1960).
 139. *K. Bernauer, S. Fallab, Helv. Chim. Acta*, 44, 1287 (1961).
 140. *J. Schiller, K. Bernauer, Helv. Chim. Acta*, 46, 3002 (1963).
 141. *Б. Д. Березин*, ЖПХ, 36, 1181 (1963).
 142. *C. Zickendraht, E. J. Koller and CIBA*, пат. США 2897207; англ. пат. 865679.
 143. *A. Tartter, A. Schoellig, H. Otterbach, O. Stichnoth and BASF*, англ. пат. 868913.
 144. *CIBA*, англ. пат. 943133.
 145. *Gy*, англ. пат. 947935.
 146. *Gy*, англ. пат. 989459.
 147. *CIBA*, англ. пат. 1039116; 1120418.
 148. *Gy*, англ. пат. 967894.
 149. *M. Groll, K. Triebeneck, W. Theuber and Fbu*, англ. пат. 1059457; пат. США 3365463.
 150. *Fbu*, англ. пат. 784843.
 151. *Fbu*, англ. пат. 803525.
 152. *BASF*, англ. пат. 827568.
 153. *CIBA*, фр. пат. 1210142.
 154. *Fbu*, англ. пат. 886013.
 155. *G. Luetzel, W. Rohland, A. Tartter, G. Barts, W. Dietrich, W. Federkiel, R. Mueller and BASF*, авт. заявка ФРГ 1155088; англ. пат. 923162.
 156. *E. Enders, O. Bayer, K. H. Gehringer and Fbu*, авт. заявка ФРГ 1143482.
 157. *Fbu*, англ. пат. 807224.
 158. *Fbu*, англ. пат. 879578.
 159. *FH*, англ. пат. 1060233.
 160. *Fbu*, англ. пат. 785629.
 161. *DH*, англ. пат. 768444; 868682.
 162. *A. Tartter, W. Braun, J. Eisele, G. Krehbiel, G. Lange, R. Mueller, H. Weissauer and BASF*, авт. заявка ФРГ 1156530; англ. пат. 895029.
 163. *H. Distler, K. Merkel, R. Mueller, A. Tartter, H. Weissauer, H. V. Werner and BASF*, авт. заявка ФРГ 1099986; англ. пат. 899899.
 164. *P. F. Clark, H. T. Howard and ICI*, англ. пат. 904227.
 165. *A. Tartter, Braun, H. Weissauer and BASF*, авт. заявка ФРГ 1160127 (англ. пат. 942569); авт. заявка ФРГ 1151613 (англ. пат. 908301).
 166. *DH*, англ. пат. 970442.
 167. *K. Gulbins, W. Schwindt, J. Soc. Dyers Colourists*, 81, 579 (1965).
 168. *H. Wilhelm, G. Louis, G. Lange, H. Weidinger, D. Mahling and BASF*, авт. заявка ФРГ 1139092; англ. пат. 946182.
 169. *BASF*, англ. пат. 1046520.
 170. *ACNA*, англ. пат. 1010570.
 171. *Gy*, англ. пат. 876691; 975981.
 172. *W. Schulteis, K. Schimmelschmidt, H. Hoffmann, E. Baier and FH*, авт. заявка ФРГ 1163473; англ. пат. 949956.
 173. *F. Osterloh, Mellian Textilber.*, 44, 57 (1963).
 174. *Fbu*, англ. пат. 1046059.
 175. *CIBA*, англ. пат. 795946; 860908; 889585.
 176. *Gy*, англ. пат. 948685.
 177. *BASF*, англ. пат. 749349.
 177a. *W. J. Bryan, T. E. Lesslie, G. A. Geselbracht and Martin-Marietta Corp.*, пат. США 3325511; 3334116.
 178. *FH*, авт. заявка ФРГ 1236107; англ. пат. 1060086.
 179. *D. Razavi and CN*, фр. пат. 1418196; англ. пат. 1064637.
 180. *G. A. Gamlen, P. W. Hickmott and ICI*, англ. пат. 960643.

181. G, англ. пат. 613782.
182. G. E. Geselbracht, W. J. Bryan and Martin-Marietta Corp., пат. США 3338918.
183. D. Razavi and CN, фр. пат. 1413126; англ. пат. 1119961.
184. G. E. Geselbracht, W. J. Bryan, W. S. Griffith and Martin-Marietta Corp., пат. США 3361758; 3378568.
185. N. H. Haddock and ICI, англ. пат. 541146.
186. N. H. Haddock and ICI, англ. пат. 544953; пат. США 2342663.
187. R. L. Mayhew and G, пат. США 2484300; англ. пат. 654507.
188. D. Taber and American Aniline Products, пат. США 3152108; 3152109; 3287348.
189. D. Taber, E. E. Renfrew, H. W. Pons and American Aniline Products, пат. США 3152110.
190. BASF, англ. пат. 713865.
191. F. Schmidt and VEB Farben Wolfen, англ. пат. 992381.
192. CFM, англ. пат. 784353.
193. BASF, англ. пат. 707710.
194. S, англ. пат. 588231; пат. США 2456274.
195. S, англ. пат. 860628; пат. США 3023186.
196. S, англ. пат. 629488.
197. S, англ. пат. 1029433.
198. T. A. Martin, D. I. Randall and G, пат. США 2795584.
199. T. A. Martin and G, пат. США 2953574.
200. N. H. Haddock, C. Wood and ICI, англ. пат. 586340; пат. США 2435307.
201. N. H. Haddock, F. H. Slinger, C. Wood and ICI, англ. пат. 686391; пат. США 2542327; 2542328.
202. BASF, пат. ФРГ 843726; англ. пат. 689153.
- 202a. P. Drenchko and G, пат. США 3252992; англ. пат. 1023411.
203. N. H. Haddock and ICI, англ. пат. 770784.
204. FH, авт. заявка ФРГ 1220065; англ. пат. 1050885.
205. B. N. Parsons and ICI, англ. пат. 1081391.
206. A. Tartter, A. Blum and BASF, авт. заявка ФРГ 1154789; англ. пат. 928413.
207. FH, англ. пат. 1050886; 1108057.
208. Allied Chem. Corp., англ. пат. 987049.
209. G. Rösch, H. Klappert and FBy, Авт. заявка ФРГ 1114964; англ. пат. 877894.
210. FBy, англ. пат. 724212.
211. D. I. Randall, T. A. Martin and G, пат. США 2547972.
212. A. Tartter and BASF, авт. заявка ФРГ 1097596.
213. H. T. Howard, C. D. Marrable and ICI, англ. пат. 883807.
214. A. Tartter and BASF, авт. заявка ФРГ 1061009; англ. пат. 848782.
215. A. Schoellig, R. Schroedel, H.-J. Sasse and BASF, авт. заявка ФРГ 1239270; англ. пат. 949739.
216. G. Barron, W. Black, A. Topham and ICI, англ. пат. 972805.
217. W. Black, J. Mitchell, A. Topham and ICI, англ. пат. 1082945.
218. J. F. Harris, C. D. Marrable and ICI, англ. пат. 844338.
219. J. Mitchell, A. Topham and ICI, англ. пат. 1082967; 1113060.
220. FH, англ. пат. 733471.
221. V. D. Poole and ICI, англ. пат. 955004.
222. D. I. Randall, T. A. Martin and G, пат. США 2859219.
223. BASF, англ. пат. 809224.
224. W. O. Jones and ICI, англ. пат. 691905.
225. A. Tartter and BASF, авт. заявка ФРГ 1192351; англ. пат. 853364.
226. A. Tartter and BASF, авт. заявка ФРГ 1131830.
227. G, англ. пат. 1043074.
228. CIBA, англ. пат. 893165.
229. H. T. Lacey and CCC, пат. США 2761868; англ. пат. 695523.
230. FBy, англ. пат. 717137.
231. CCC, англ. пат. 746704.
232. H. T. Lacey, G. R. Waitkins and CCC, пат. США 2823205.
233. N. H. Haddock and ICI, англ. пат. 914249.

234. G, англ. пат. 779324; 781749.
235. A. Tartter and BASF, авт. заявка ФРГ 1029965; англ. пат. 806175.
236. Minnesota Mining and Manufacturing Co., англ. пат. 840725.
237. D. Colaitis, Compt. Rend., 250, 328 (1960).
238. CFM, англ. пат. 792018; 816656.
239. CFM, англ. пат. 816657.
240. CFM, англ. пат. 761287.
241. BASF, англ. пат. 680511.
242. NSK, япон. пат. 16632/64; 20078/64; 7030/68.
243. Dainichiseika Color and Chem., белг. пат. 685224; 637190; англ. пат. 1065961.
244. FBy, англ. пат. 830920.
245. J. Reichel, R. Palea, I. Iorga, Bull. Stiint. Tech. Inst., Politech. Timisoara, 6, 53 (1961); CA, 58, 1564 (1963).
246. FBy, англ. пат. 811221; 811222; 844419.
247. H. G. Harke, G. Oertel, H. Holtschmidt and FBy, англ. пат. 1112875.
248. DH, англ. пат. 763343; 779489.
249. Gy, фр. пат. 1421156.
250. H. B. Gottlieb and DuP, пат. США 2801997.
251. G. Rosch, K. H. Gehringer and FBy, авт. заявка ФРГ 1109288; англ. пат. 858070; пат. США 2882267.
252. A. Pugin, E. Keller and Gy, авт. заявка ФРГ 1058178; англ. пат. 791359.
253. F. F. Ehrich and DuP, пат. США 2805957.
254. ICI, белг. пат. 706634, 706635.
255. C. S. Marvel, J. H. Rassweiler, J. Am. Chem. Soc., 80, 1197 (1958).
256. W. C. Drinkard, J. C. Bailar, J. Am. Chem. Soc., 81, 4795 (1959).
257. Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik, англ. пат. 801488.
258. E. A. Lawton, D. D. McRitchie, J. Org. Chem., 24, 26 (1959).
259. W. B. Tuemmler and Monsanto, пат. США 3245965; англ. пат. 883552.
260. E. A. Lawton, C. M. Allen, S. Cosgrove and Battelle Memorial Institute, пат. США 3023164.
261. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. М. Балабанов, Е. Л. Франкевич, Ю. Г. Асеев, Высокомолек. соед., 4, 376 (1962); 6, 832 (1964); 8, 627 (1966).
262. H. Z. Lecher, R. A. Greenwood and CCC, пат. США 2834804.
263. FBy, англ. пат. 713397.
264. M. Yakote, F. Shibamiya, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 61, 994 (1958); 62, 224, 720 (1959).
265. M. Yakote, F. Shibamiya, S. Tokairin, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 67, 166 (1964).
266. M. J. Danzig, C. Y. Liang, E. Passaglia, J. Am. Chem. Soc., 85, 668 (1963).
267. G. Zwahlen, M. Grelat and CIBA, англ. пат. 1015699; пат. США 3366641.
268. G. Rösch, K. H. Gehringer, H. Klappert and FBy, авт. заявка ФРГ 1101664.
269. H. Wagner, J. Pflug, Meiliand Textilber., 44, 281 (1963).
270. J. A. Elvidge, J. Chem. Soc., 869 (1961).
271. P. Cerny, Chem. Zvesti, 9, 94 (1955); CA, 49, 13819 (1955).
272. Kogyogyuzutsuin, япон. пат. 4216/68; Derwent Japan, 7, No. 7 (1968).
273. T. Sekiguchi, E. Yamazaki, Y. Bansho, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 70, 503 (1967).
274. T. Sekiguchi, M. Akiya, Y. Bansho, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 70, 508 (1967).
275. T. Sekiguchi, M. Murakami, Y. Bansho, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 70, 514 (1967).
276. F. Baumann, B. Bienert, G. Rosch, H. Vollmann, W. Wolf, Angew. Chem., 68, 133 (1956).
277. D. I. Randall, A. Wolk and Gy, пат. США 2914537, 2914538.
278. C. J. Pederson and DuP, пат. США 2662895, 2662896, 2662897.
279. C. J. Pederson, J. Org. Chem., 22, 127 (1957).
280. F. Gund, J. Soc. Colourists, 69, 671 (1953).
281. G. W. Watt, J. W. Dawes, J. Inorg. & Nucl. Chem., 14, 32 (1960).

ФТАЛОГЕНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Г. Вольман

Фирма Бауер Леверкузен, ФРГ

282. W. A. Alexander, P. L. Pauson, J. Inorg. & Nucl. Chem., **17**, 186 (1961).
 283. В. Ф. Бородин. Изв. вузов. Хим. и хим. технол., **2**, 424 (1959).
 284. R. Taube, P. Meyer, Angew. Chem., Intern. Ed., Engl., **5**, 972 (1966).
 285. R. Taube, H. Munkel, Angew. Chem., Intern. Ed., Engl., **2**, 477 (1963).
 286. R. Taube, K. Lunkenheimer, Z. Naturforsch., **19b**, 653 (1964).
 287. R. Taube, H. Dreus, Angew. Chem., Intern. Ed., Engl., **6**, 358 (1967).
 288. H. B. Charman, Nature, **201**, 1021 (1964).
 289. D. H. Busch, J. H. Weber, D. H. Williams, N. J. Rose, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5161 (1964).
 290. G. Eigenmann, Helv. Chim. Acta, **46**, 298, 855 (1963).
 291. L. D. Rollmann, R. T. Iwamoto, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1455 (1968).
 292. В. Е. Холмогоров, Отт. спектр., **14**, 158 (1963).
 293. J. M. Assour, S. E. Harrison, J. Phys. Chem., **68**, 872 (1964).
 294. G. Eigenmann, F. Kern, Textil-Rundschau, **16**, 167 (1961); G. Eigenmann, Helv. Chim. Acta, **46**, 298 (1963).
 295. J. Wegmann, Melliland Textilber., **48**, 59 (1967); **49**, 687 (1968).
 296. C. J. Hoffmann, Quart. Rev. (London), **18**, 113 (1964).
 297. H. H. Krause, S. L. Cosgrove, C. M. Allen, J. Chem. Eng., Data, **6**, 112 (1961).
 298. H. Kropf, Ann. Chem., **637**, 73, 93, 111 (1960); Б. Д. Березин, А. В. Лоцилова, «Кинетика и катализ», **86**, 592 (1967).
 299. Universal Oil Products, англ. пат. 991711; 1108973.
 300. J. H. Weber, D. H. Busch, Inorg. Chem., **4**, 472 (1965).
 301. M. Tsutsui, M. Ichikawa, F. Vohwinkel, K. Susuki, J. Am. Chem. Soc., **88**, 854 (1966); E. B. Fletscher, N. Sadasivan, Chem. Commun., p. 159 (1967); J. Inorg. & Nucl. Chem., **30**, 591 (1968).
 302. H. A. Lubs, «The Chemistry of synthetic dyes and pigments», N.-Y., Reinhold, 1955, pp. 594—596.
 303. J. A. Elvidge, Chem. Soc. (London), Spec. Publ., **4**, 28 (1956).
 304. H. France, W. O. Jones and ICI, англ. пат. 686395; 689387-9; W. F. Beech, H. France, N. H. Haddock, H. T. Howard, A. Parkinson, J. C. Woods and ICI, англ. пат. 749692; 750240.
 305. J. E. Falk, «Porphyrins and Metalloporphyrins». Elsevier, Amsterdam, 1964.
 306. R. L. N. Harris, A. W. Johnson, I. T. Kay, Quart. Rev. (London), **20**, 211 (1966).

Выпуск проявляющихся красителей под общим названием Фталогенов фирма Бауер начала в 1951 г. С помощью этих соединений оказалось возможным окрашивать ткани металлосодержащими фталоцианинами, образующимися непосредственно на волокне, главным образом на хлопке или регенерированной целлюлозе.

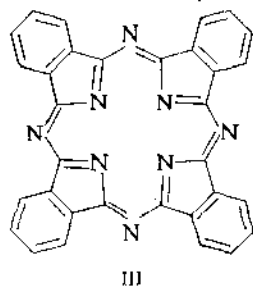
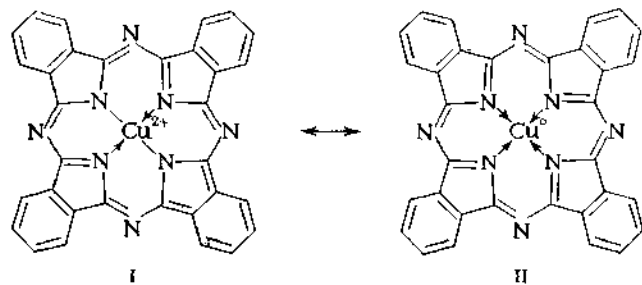
Фталогеновые красители широко используются для получения прочных и в отдельных случаях очень ярких синих и зеленых окрасок. Удаётся получать в ряду фталогенов [2, 3] и более широкий спектр окрасок, включая морской темно-синий и чёрный, а также использовать их для окрашивания искусственного шелка и полиамидных волокон.

Известные ранее фталоцианиновые красители [1] непременно содержали заместители (сульфо- или сульфоамидные, замещенную метильную или дисульфидную группы), обеспечивающие им растворимость в воде. Такие заместители, однако, оказывали неблагоприятное влияние на прочностные свойства красителей.

Из предложенных в прошлом способов образования красителей на волокне практическое применение нашли два: получение черного анилина, а также азокрасителей. И в первом, и во втором случае методы эти в основном удовлетворяли специфическим требованиям, так как реакция на волокне проходит: а) в водной среде, без давления, при температуре около 100°C, б) с максимальной скоростью и в) в условиях, которые практически исключают возможность повреждения волокна.

ДВА ТИПА СТРУКТУР ФТАЛОГЕНОВЫХ ПРОЯВЛЯЮЩИХСЯ КРАСИТЕЛЕЙ И ИСТОРИЯ ИХ ОТКРЫТИЯ

Строение фталоцианина меди может быть представлено суперпозицией резонансных структур I и II



Структура I содержит атом меди (II), связи в циклической системе (включающей и бензольные кольца) распределены асимметрично. Такое строение впервые было предложено Линстедом*.

В структуре II атом меди имеет нулевую валентность, связи в циклической системе распределены совершенно симметрично. Еще 25 лет назад Эндерман [5] допускал такую возможность. Внутреннее 16-членное кольцо, составленное из последовательного чередования восьми —C=N-групп, планарно и может рассматриваться как квазиароматическая система. Соответствующая структуре II кольчатая система III, не содержащая металла [рационально она может быть названа циклотетра(иминоизоиндолини)], включена в ring index Паттерсона под названием дегидрофталоцианина, хотя само это соединение в то время известно не было. Его удалось впервые получить около 20 лет назад в виде продукта, содержащего примерно 10% примеси фталоцианина (H_2F_c) [2, 9, 138].

Соединение III образуется в виде игольчатых кристаллов лимонного цвета, сходных по структуре с сопутствующими ему зеленовато-голубыми кристаллами H_2F_c . Оба вещества одинаково трудно растворяются, поэтому и не удается получить III в чистом виде. Это соединение легко, с желтым окрашиванием, растворяется при комнатной температуре в метаноле, однако после прибавления концентрированной соляной кислоты гидролизуется (раствор при

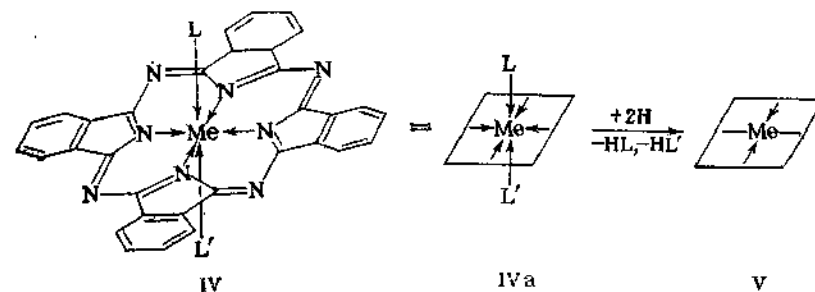
* Такое же распределение связей было предположено для аналогично построенных порфиновых красителей крови и хлорофилла [4].

этом обесцвечивается) с выделением фталимида. При нагревании с диметиланилином в присутствии гидрохинона III постепенно восстанавливается в H_2F_c , окрашенный в голубой цвет.

ДЕГИДРОФТАЛОЦИАНИН В КАЧЕСТВЕ КЛЮЧЕВОЙ СТРУКТУРЫ ФТАЛОГЕНОВ

Формула III представляет собой ключевую для химии фталогеновых красителей структуру.

В координационно шестивалентных металлических комплексах меди, никеля, кобальта и железа дегидрофталоцианин, обладающий сильно выраженными основными свойствами, функционирует как тетраденатный комплексный лиганд, образующий кольцо и включающий металл



Строение комплекса металла с участием соединения III как лиганда представлено формулой IV. Металл в таком комплексе несет еще два дополнительных лиганда L и L', связанных координационно. Направление связей при этом перпендикулярно к плоскости кольчатой системы и лиганды располагаются над этой плоскостью и под ней.

Кольчатая система III не является совершенно плоской, так как четыре азота, входящие в состав двух изоиндолининовых циклов, отклоняются от плоскости кольца то в одну, то в другую сторону.

Формула IVa — упрощенное изображение структуры IV, характеризующее основную структуру фталогеновых красителей, принадлежащих к первой группе (см. ниже).

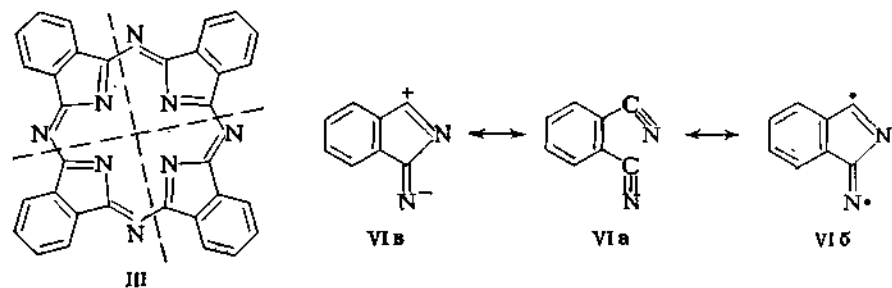
Для осуществления перехода от IVa (IV) к металлфталоцианину II (V) требуется всего два восстановительных эквивалента и в каждом случае отщепляется по 1 моль HL и HL'.

Лиганды L и L' могут обладать и кислотными, и основными свойствами. Известны комплексы структуры IV, содержащие в качестве L и L' атомы хлора или брома, метокси- или аминогруппу. Известны и такие комплексы, в которых один лиганд — кислотная группа, а другой — основная. В некоторых случаях лиганды в комплексе могут замещаться другими.

Лиганды не оказывают сколько-нибудь заметного влияния на цвет комплексов. Цвет зависит главным образом от того, какой металл входит в комплекс, он же определяет и устойчивость к нагреванию и гидролизу.

Если очищенные комплексы структуры IV наносить на лист бумаги для определения цвета, то оказывается, что кобальтовые комплексы дают интенсивную желтую окраску, а также тона от оранжево-желтого до коричнево-желтого, комплексы с железом — от желтовато-коричневого до оливкового. Никелевые комплексы тусклого коричнево-красного цвета, а медные — блеклого желтовато-серого. Примерно в такой же последовательности изменяется и стабильность комплексов.

Во всех случаях, однако, именно лиганды определяют растворимость комплексов и таким образом, в известной степени, и пригодность их в качестве фталогеновых красителей

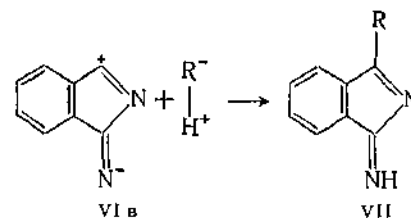


В формуле III пунктиром показано, что дегидрофталоцианин состоит из четырех одинаковых двухвалентных 3-иминоизоиндолениновых радикалов. Такой «структурный блок» представляет собой одну из возможных резонансных структур фталонитрила VIa.

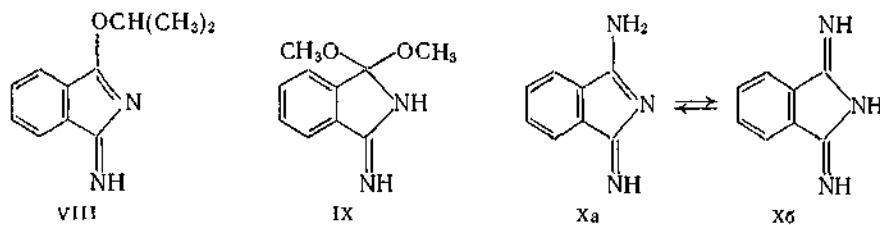
По существу не имеет никакого значения, в какой форме, диполя VIв [7] или бирадикальной VIб, фигурирует это соединение. Во всех случаях преимущественно реагирует только короткоживущая активная форма с высоким градиентом энергии, имеющая тенденцию к стабилизации.

Эта тенденция фталонитрила к стабилизации приводит в присутствии кислых и особенно щелочных катализаторов к образованию полимерных соединений или мономерных продуктов присоединения, отличающихся достаточной устойчивостью. Давно описан синтез фталоцианина, не содержащего металла, из фталонитрила и метилата натрия при нагревании в растворе амиллового спирта; при этом происходит «циклотетрамеризация», которая сопровождается восстановлением с присоединением двух атомов водорода. Несколько позже было обнаружено, что полярные соединения общей структуры H^+-R^- присоединяются к фталонитрилу с образо-

ванием 1-замещенного 3-иминоизоиндоленина структуры VII



Продукты присоединения низших спиртов (C_1-C_3), которые образуются в присутствии соответствующих алкоголятов натрия, так же как продукты присоединения аммиака, первичных и вторичных аминов, представляют особый интерес. Например, с изопропиловым спиртом фталонитрил образует 1-изопропокси-3-иминоизоиндоленин (VIII), с метанолом — 1,1-диметоксидигидроизоиндол (IX), а с жидким аммиаком (при $\sim 100^\circ C$ под давлением) — 1-амино-3-иминоизоиндоленин (Xa), соединение, таутомерное 1,3-дииминодигидроизоиндолу (Xб). Более подробно эти процессы описаны ниже. Следует, однако, отметить, что в ряду фталогеновых красителей таутомерная пара Xa—Xб представляет собой важнейшее по значимости соединение



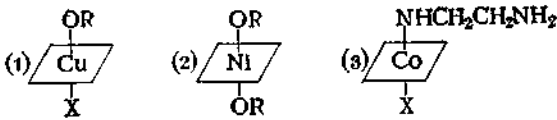
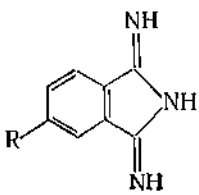
Целесообразно разбить фталогеновые красители на три группы: 1, 2 и 2a (табл. 1). К группе 1 относится, помимо комплексов дегидрофталоцианина с медью, никелем или кобальтом в качестве центрального атома, комплекс $Co^{III}F_c$ глубокого зеленовато-синего цвета, который легко проявляется и без добавки восстановителя.

По структуре все фталогеновые красители этой группы очень сходны с металлическими производными фталоцианинов. Для проявления на волокне первых трех представителей этой группы требуется только добавка восстановителя.

В состав группы 2 входят только 1,3-дииминодигидроизоиндолы, не содержащие металлов: незамещенный продукт X, а также его 5-фенил- и 5-метилзамещенные. Некоторые типы выпускаемых красителей содержат помимо X варьирующие количества аналогично построенных серусодержащих 1,3-диимино-4,7-дитиа-4,5,6,7-

Таблица 1

Фталоеновые красители, выпускаемые промышленностью

Но- мер	фталоены	Состав
Группа 1		
1 2 3 4	Ярко-синий IF3GK Бирюзовый IFBK Синий IB Синий IBN	 <p style="text-align: center;">(1) Cu (2) Ni (3) Co</p> <p style="text-align: center;">R = метил X = диминноизоиндолнил</p>
Группа 2		
5 6 7	Ярко-синий IF3G Ярко-зеленый IFFB Ярко-зеленый IF2B	 <p style="text-align: center;">(5) R = -H (6) R = -C₆H₅ (7) R = -OCH₃</p>
Группа 2а		
8 9 10 11 12 13 14 15	Ярко-синий IF3GM Бирюзовый IFBM Ярко-зеленый IFFBM Ярко-зеленый IF2BM Ярко-синий IFGM Синий IRM Морской синий IRRM Сине-черный IVM	<p>Основание 5 + Фталоген К Основание 5 + Фталоген Ni Основание 6 + Фталоген К Основание 7 + Фталоген К Смеси оснований 5 с дитиапроявляющимся (XI) и фталоеном К или, для 15, фталоеном Ni</p>
Группа 3		
16 17 18 19 20	Фталоген К Фталоген Ni Фталоген Р Фталотроп В Фталофикс FN	Комплекс гидроксиптилсаркозина (LI; R = CH ₃ , R ₁ = CH ₂ CH ₂ OH) с кобальтом или никелем

тетрагидроизоиндолов XI, которые подробно описаны ниже



XI

Все фталоеновые красители группы 2 наносятся на волокно одновременно с рассчитанным количеством донора тяжелого металла. Особо пригодные для этой цели растворимые комплексы тяжелых металлов известны под названиями Фталоген К и Фталоген Ni.

Для упрощения технологии и большей точности дозирования реагентов изготавливают также готовые смеси 1,3-диминодигидроизоиндолов с оптимальным количеством донора — Фталогена К или Фталогена Ni. Такие смеси характеризуются буквой М, которая стоит в конце названия красителя. В подгруппу 2а включены только фталоеновые красители в составе таких смесей.

Фталоены групп 1 и 2 рассматриваются ниже в хронологическом порядке; таким образом вкратце излагается история открытия.

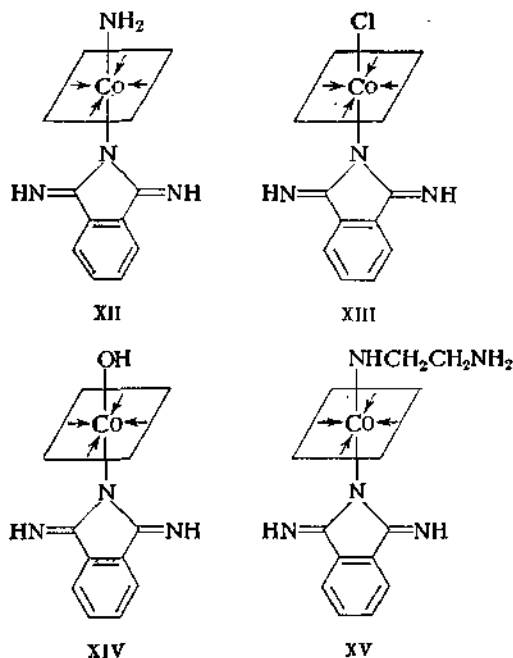
ФТАЛОЕНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ ГРУППЫ 1

В процессе сплавления фталевого ангидрида с мочевиной в присутствии хлорида кобальта, молибдата аммония в качестве катализатора и нитробензола, предупреждающего пенообразование [8—10], помимо основного продукта СоФц образуются значительные количества хорошо кристаллизующихся и легко растворимых в органических растворителях оранжевых и оранжево-желтых кобальтовых комплексов неизвестного до этого времени строения [11]. Эти комплексы при повышенных температурах или в результате действия сравнительно сильных восстановителей при комнатной температуре превращаются в СоФц [12]. Основное в патенте — это указание на возможность использования этого процесса для получения СоФц непосредственно на волокне. Иллюстрируются примерами и методы нанесения и проявления этих производных СоФц на хлопчатобумажной ткани, которые в дальнейшем оказались пригодными для большей части фталоеновых красителей.

Было также установлено, что в ходе реакции получают в зависимости от температуры два различных кобальтовых комплекса одинакового типа, но резко различающихся между собой по растворимости.

При 160—175°C вначале помимо СоФц образуется комплекс, не содержащий хлора, кристаллизующийся в виде довольно крупных оранжево-желтых ромбов, легко растворимый в ледяной

уксусной кислоте и нерастворимый в спиртовой щелочи. Этому соединению приписывается строение комплекса амидодиминоизоиндолинодегидрофталоцианина с кобальтом (XII). При повышении температуры вплоть до температуры кипения нитробензола XII постепенно превращается в хлорсодержащий комплекс XIII, в то время как количество СоФц также заметно падает. Если прибавить небольшое количество нитрата аммония, то СоФц исчезает совсем, а комплекс хлордиминоизоиндолинодегидрофталоцианина с кобальтом (XIII) образуется с выходом около 90% от теоретического в практически чистом виде [13]. Источником хлора, необходимого для превращения XII в XIII, служит хлорид кобальта, образующийся из хлорида аммония, который в первой фазе реакции содержится в реакционной смеси



Комплекс, содержащий хлор (XIII), выделяется в процессе реакции в виде мелких коричнево-желтых призм, почти нерастворим во всех органических растворителях, даже в кипящем нитробензоле. В отличие от обладающего основными свойствами амидокомплекса, комплекс с хлором нерастворим и в ледяной уксусной кислоте, но постепенно растворяется в щелочном метанольном растворе и переходит при этом в гидроксокомплекс XIV. Возможен и обратный путь — комплекс с хлором XIII превращается в амидокомплекс XII при прибавлении аммиака к суспензии в метаноле.

Особый интерес представляет комплекс этилендиаминдиминоизоиндолинодегидрофталоцианина с кобальтом (XV), который получается с хорошим выходом из XIII или XIV в суспензии в метаноле при нагревании с этилендиаминном. Он растворяется не только в ледяной уксусной кислоте (как и XII), но и в 3%-ном водном растворе уксусной кислоты. Комплекс XV выпускается под названием Фталогена синего JB.

В комплексах от XII до XV лиганды, как уже указывалось, легко обмениваются между собой (и могут быть заменены другими). Диминоизоиндолиновый лиганд связан более прочно. Он элиминируется только под влиянием сильных восстановительных агентов в растворе (например, в разбавленной уксусной кислоте, если исходить из XV) уже при 0°C со скоростью ионной реакции, аналогично тому, как это происходит с другими одновалентными лигандами; при этом образуется СоФц. Что касается лиганда, то он может быть выделен из фильтрата после отделения СоФц в виде труднорастворимого нитрата основания Ха.

Можно предположить, что поразительная прочность связи диминоизоиндолинового лиганда в комплексе объясняется образованием водородных мостиков между иминогруппами лиганда и двумя —C=N-связями дегидрофталоцианинового кольца.

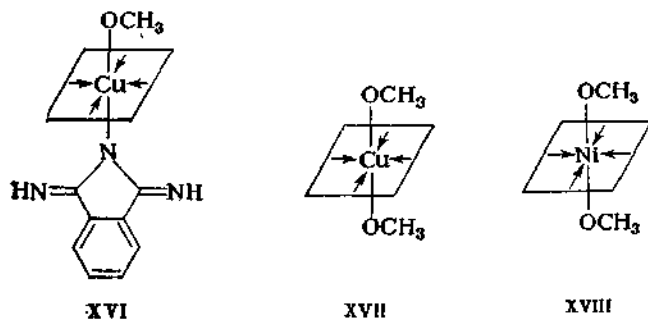
Приведенные выше патенты [11, 12] положили начало процессу крашения и печати фталогенами, однако не открыли возможностей для получения на волокне более ярких и интенсивных зеленовато-голубых окрасок с помощью фталоцианина меди.

Многочисленные попытки получить комплексы, аналогичные кобальтовым, из сплава мочевины с фталевым ангидридом и солей меди или никеля оказались безрезультатными. В настоящее время уже известно, почему это так: комплексы с медью и никелем общей структуры IV значительно менее термостойки, чем кобальтовые, и разлагаются при 100—120°C с образованием металлических производных фталоцианинов.

Неочищенные медные и никелевые комплексы, похожие на соответствующие комплексы дегидрофталоцианина с кобальтом, были получены в 1949 г.: 5—6 моль фталонитрила перемешивали в присутствии низших спиртов, прибавляли при 20—70°C концентрированную щелочь и (либо сразу, либо после короткого нагревания) 1 моль соли меди. Неочищенную суспензию, содержащую продукты реакции, наносили на хлопчатобумажную ткань, а также использовали как пасту для печати с добавкой вспомогательных веществ [12]. В результате были получены глубокие ярко-синие окраски, характерные для чистого СоФц [16].

После того как удалось осуществить синтез 1-амино- и 1-алкокси-3-иминоизоиндолинов, которые можно использовать для этой реакции вместо фталонитрила, были получены комплексы дегидрофталоцианина с медью и никелем в кристаллическом виде. Структурные формулы XVI—XVIII относятся к трем наиболее

интересным соединениям этого типа:



XVI — медный комплекс метоксодиминоизоиндолинодегидрофталоцианина, основной компонент Фталоенового ярко-синего IF3GK, XVII — медный, а XVIII — никелевый комплекс бис(метоксо)дегидрофталоцианина, который является главной составной частью Фталоенового бирюзового IFBK.

Медный комплекс XVI получается с хорошим выходом из 1,3-диминоизоиндолина при нагревании в метаноле с ацетатом меди в мольном соотношении приблизительно 5:1 в течение 15—20 ч с отгонкой образующегося при этом аммиака. Выделяется в виде желтовато-серых микрокристаллов.

Если реакционную смесь нагревать дольше (до 72 ч), то помимо XVI и небольшого количества мелкокристаллического осадка CuF_2 образуются более крупные кристаллы ромбической формы фиолетово-коричневого цвета, которые выделяются в виде осадка после разбавления реакционного раствора и промываются метанолом. Выход продукта XVII в чистом виде составляет 10—15%. Это же соединение, но в виде мелкокристаллического осадка может быть получено и другим методом — к суспендированному в метаноле CuF_2 при 60—70°C прибавляют бром, а затем нестойкий продукт реакции с высоким содержанием брома обрабатывают раствором аммиака в метаноле.

Этот эксперимент представляет собой лишь частный случай применения метода, широко используемого для получения только что описанных металлических комплексов дегидрофталоцианина окислением металлических производных фталоцианина в среде, не содержащей гидролизующих агентов [2, с. 145].

Итак, существует три способа получения координационно шестивалентных металлических комплексов дегидрофталоцианина: 1) синтез из фталонитрила или 1-замещенных 3-иминоизоиндолинов и солей металлов в растворителях при температурах, не превышающих 100°C; 2) превращение металлического производного фталоцианина в комплексы дегидрофталоцианина при действии окислителей, например галогенов в спиртовых растворах, или азотной

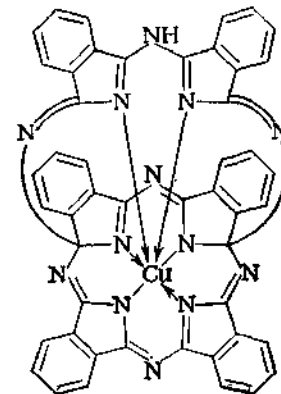
кислоты, лучше всего также при температуре ниже 100°C; 3) реакция взаимодействия фталевого ангидрида с солями кобальта в плаве мочевины, катализируемая молибдатами, лучше в присутствии нитробензола, при 170—220°C (только для комплексов с кобальтом).

Исследования, касающиеся первых двух синтезов и превращений, проводились и в лабораториях фирмы DuP [14, 15]*. Материалы по синтезам, основным свойствам и применению координационно гексавалентных комплексов дегидрофталоцианина с металлами изложены в патентах [16—18].

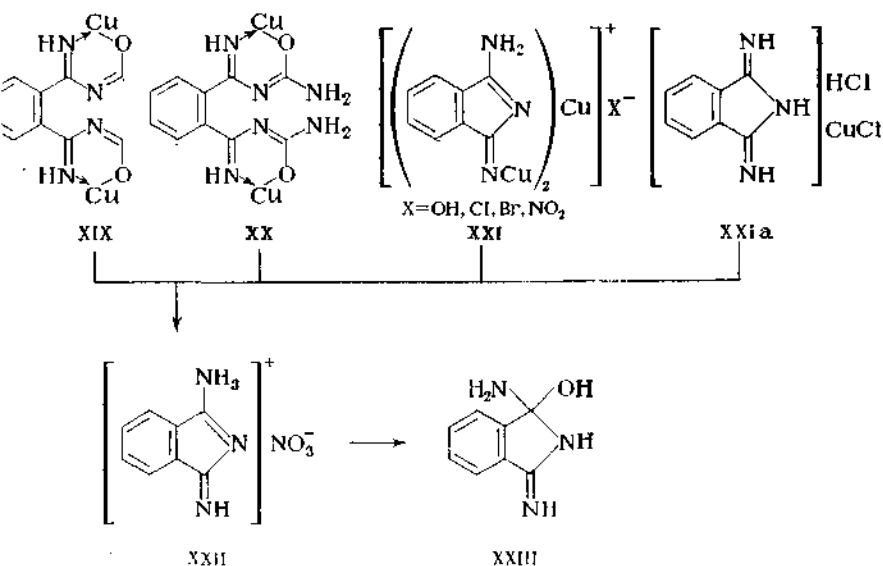
ФТАЛОЕНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ ГРУППЫ 2

Сюда относится, в первую очередь, 1,3-диминоизоиндолин (Xб) или его таутомер 1-аминоиминоизоиндолинин (Xа). Этот очень простой по структуре фталоен является одним из важнейших и выпускается под названием Фталоена ярко-синего IF3G. Еще в 1939 г. в докладе IG, опубликованном для внутреннего пользования, указывалось, что при нагревании фталонитрила с солями меди в формамиде были получены труднорастворимые комплексы меди оранжевого и красно-коричневого цветов, которые при высокой температуре частично разлагаются с выделением CuF_2 . Позднее эта работа была опубликована [19] и содержала сведения о том, что в полученном продукте один атом меди приходится на две молекулы фталонитрила. В 1948 г. Вольф и несколько позднее Рош вновь исследовали реакцию взаимодействия солей Cu (I) и Cu (II) с фталонитрилом при различных мольных соотношениях и выяснили, что при этом образования CuF_2 не происходило, но впервые были в аналитически чистом состоянии выделены ком-

* Предполагается, что соединение состава $\text{C}_{48}\text{H}_{25}\text{N}_{13}\text{Cu}$, которое после восстановления превращается в CuF_2 , имеет строение:



лексы меди (от зеленовато-желтых до красно-коричневых оттенков) [2, с. 136], содержащие два, полтора и, наконец, один атом меди на молекулу динитрила. В соответствии с аналитическими данными и другими характеристиками, этим соединениям приписываются структуры:



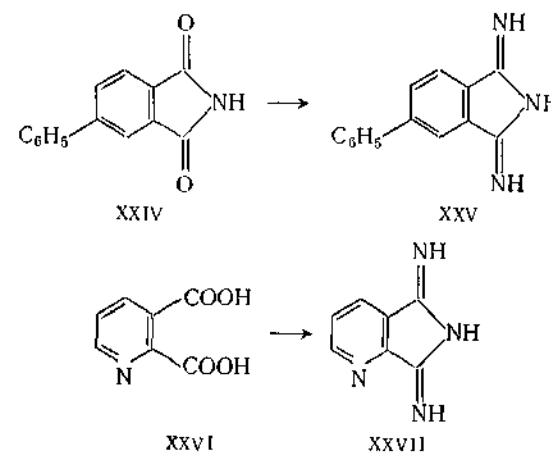
В соответствии с данными Роша при действии на эти соединения 80-20%-ной азотной кислоты происходит отщепление меди и образуется бесцветное соединение, труднорастворимое в воде и метаноле и представляющее собой мононитрат (XXII) 1-амино-3-иминоизоиндолина Ха [2, с. 136]. При прибавлении к 20%-ной водной суспензии этого нитрата (охлаждение льдом) 1 моль раствора джого натра происходит сначала растворение его, а затем выделение бесцветных блестящих игл в виде густой пасты. Это гидрат 1,3-дииминодигидроизоиндола XXIII, который на холоду сравнительно труднорастворим в воде, однако при 35—40°C уже смешивается с водой во всех отношениях. Высушивать XXIII приходится величайшей осторожностью. И только после этого можно удалять кристаллизационную воду при повышенной температуре: кристаллы при этом теряют блеск и образуют гигроскопическое ангидрооснование Xб, таутомерное Ха.

Сложившиеся таким образом ясные представления о свойствах нитрата XXII, гидрата XXIII и ангидрооснования Ха \rightleftharpoons Xб позволили найти подход к другим, технически и экономически более совершенным, способам получения дииминоизоиндолинов.

Два таких метода, наряду с некоторыми другими, представляющими и научный интерес, описаны ниже.

Нитратный процесс

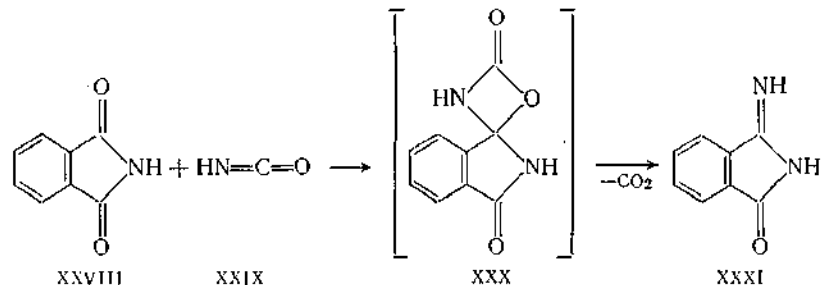
Дииминоизоиндолин [20, 7], образующийся в сплаве мочевины с фталевым ангидридом в присутствии молибдата аммония, выделяется в виде труднорастворимого нитрата (XXII) с выходом более 90% от теоретического. Из него далее выделяют 1,3-дииминоизоиндолин (X), который и составляет основу красителей Фталогена ярко-синего IF3G и IF3GM. Этот же метод используют для превращения некоторых замещенных производных фталевой кислоты, например 4-фенилфталимида (XXIV), или аналогично построенных гетероциклических *o*-дикарбоновых кислот, например пиридин-2,3-дикарбоновой (XXVI), в соответствующие дииминоизоиндолины. Полученный таким образом 5-фенилдииминоизоиндолин (XXV) является основным компонентом Фталогенов ярко-зеленых IFFB и IFFBM. Хотя 4-азадииминоизоиндолин XXVII к группе фталогеновых красителей не относится, при проявлении он образует соответствующий тетраазафталоцианин меди, который дает яркие окраски, но отчетливо более красных оттенков, чем СиФц



До сих пор не найдено удовлетворительного объяснения механизма действия катализаторов, в особенности молибдата аммония [8], который значительно увеличивает скорость реакции и способствует повышению выхода продукта в процессе синтеза металлических производных фталоцианина при сплавлении фталового ангидрида с мочевиной. Молибдат аммония является незаменимым катализатором и при реакции получения нитратов дииминоизоиндолина.

По нашим наблюдениям молибдат аммония несомненно участвует в процессе превращения мочевины в изоциановую кислоту и аммиак или в изоцианат аммония. Мы предполагаем, что именно

чрезвычайно реакционноспособная изоциановая кислота XXIX обеспечивает последовательное превращение двух C=O-групп во фталимиде в $\text{C}=\text{NH}$ -группы [21]. Из этого следует, что сначала из фталимида (XXVIII) и изоциановой кислоты (XXIX) образуется неустойчивый продукт (XXX), из которого в результате выделения CO_2 получается 1-оксо-3-иминоизоиндоллин (XXXI)



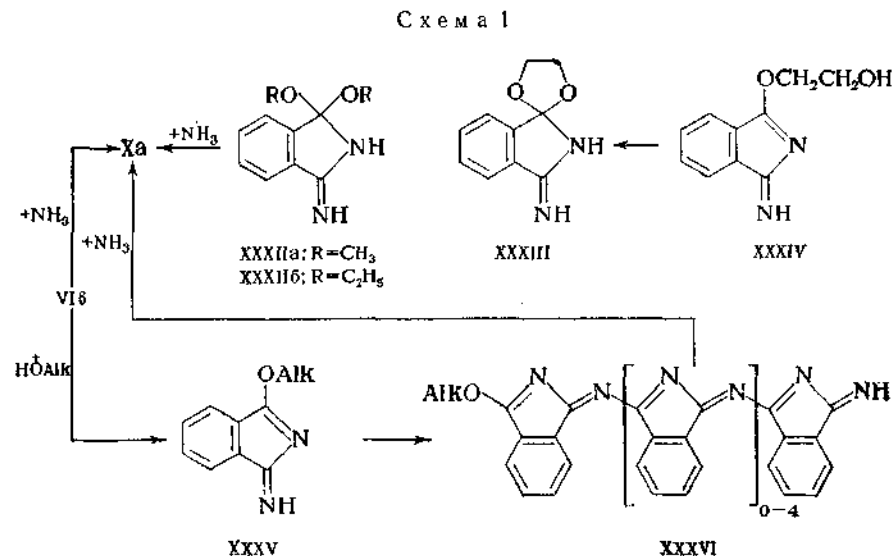
Оставшийся атом кислорода в той же последовательности замещается NH-группой, образуя димид X, который, в свою очередь, при действии нитрата аммония превращается в нитрат 1-амино-3-иминоизоиндолинина (XXII), почти нерастворимый в нагретом до $160\text{--}200^\circ\text{C}$ мочевином плаве, и выделяется в виде бесцветных твердых кристаллов. К остывшему плаву прибавляют метанол или воду со льдом. Осадок отфильтровывают, промывают и высушивают.

Мономерные и полимерные алкокси-3-иминоизоиндолины и изоиндолины из фталонитрила и превращение их в 1,3-диминоизоиндолин (X)

Исследование действия спиртовых щелочных растворов алкоголя на фталонитрил при низких температурах [25] привело к практически очень важным результатам*. Было обнаружено, что в растворе жидкого аммиака (без давления) при -33°C компоненты реагируют быстро с образованием бесцветных аддуктов основного характера, легко растворимых в 5%-ной уксусной кислоте и хорошо кристаллизующихся. При этом этанола и метанола к фталонитрилу присоединяется 2 моль и образуются 1,1-диалкокси-3-иминоизоиндолины XXXIIa и XXXIIб. Изопропиловый спирт в присутствии изопропилата образует монопродукт, 1-изопропокс-3-иминоизоиндолин (VIII) (см. схему 1). Присоединение этанола или метанола может происходить и в избытке спирта (без аммиака), если

* Реакция ранее уже проводилась при температуре кипения этанола. В этих условиях образуется смесь натриевых солей полимеров алкоксиминоизоиндолина [22].

реакцию проводить в присутствии этилата натрия (приблизительно 0,5 моль) и при температуре не выше $25\text{--}30^\circ\text{C}$. После почти полного растворения динитрила начинается выделение мелкокристаллического осадка. Выход диметоксиминоизоиндолина (a) составляет 60% от теоретического, а дитоксипроизводного — более 80%. В первом случае образуется больше легко растворимых полиметоксиминоизоиндолинов общей структуры XXXVI, которые содержатся в фильтрате и окрашивают его в более интенсивный желтый цвет. Эти соединения в дальнейшем будут охарактеризованы полнее.

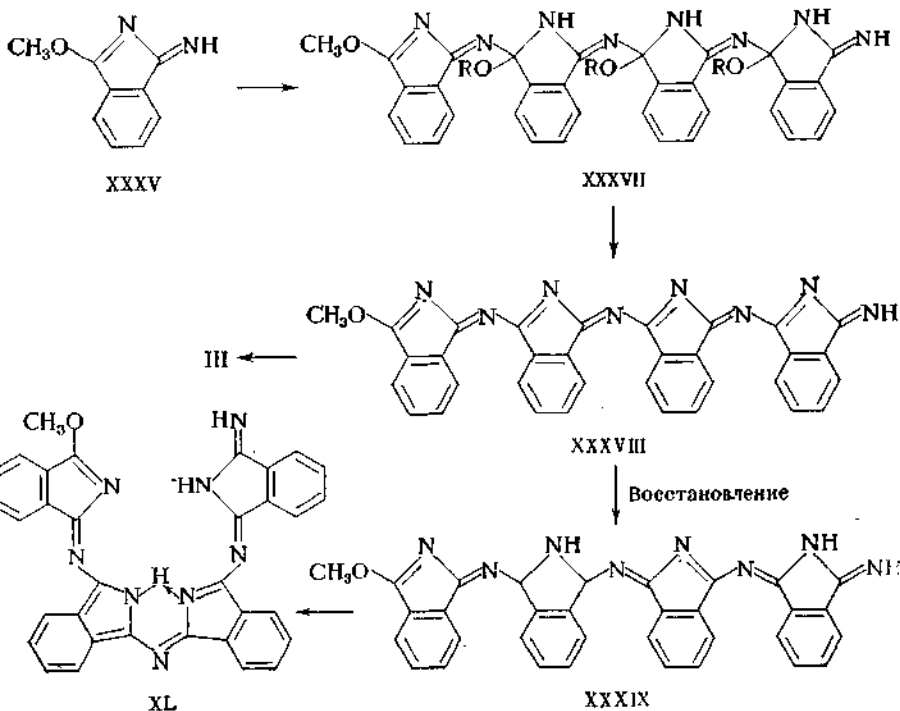


По схеме 1 фталонитрил в активной форме VIb взаимодействует со спиртом в присутствии безводной щелочи с образованием сначала 1-алкокси-3-иминоизоиндолинов XXXV. Эти первичные продукты присоединения выделить до сих пор не удавалось; исключение составляют лишь пространственно затрудненные 1-изопропокси-производные VIII.

Стабилизация все еще активных продуктов моноприсоединения происходит в результате дальнейших реакций присоединения или за счет реакций конденсации. Если метанол или этанол прибавляют в мягких условиях, то образуются преимущественно геминальные диалкоксиминоизоиндолины XXXII, которые относительно устойчивы. Не менее стойким оказывается и продукт присоединения к фталонитрилу 1 моль этиленгликоля. В этом случае нестойкая алкоксиформа XXXIV может стабилизироваться путем замыкания цикла с образованием спиродиоксолановой кольчатой системы XXXIII.

1-Алкоксиизоиндолины XXXV могут также считаться строительными блоками, из которых образуются побочные продукты в процессе синтеза 1,1-диалкоксиминоизоиндолинов XXXII, так называемые полииминоизоиндолины. Эти продукты полиприсоединения и поликонденсации XXXVI, в большинстве случаев все еще содержащие молекулы спирта, присоединенные к полиазометинной цепи (см., например, XXXVII), становятся основным продуктом реакции, если она проводится при более высоких температурах или с участием высших спиртов, а также в присутствии ароматических соединений, например хлорбензола. На схеме 2 приведены примеры структур таких соединений и возможные механизмы соответствующих реакций.

Схема 2



Полиметокситетра(иминоизоиндолин) (XXXVII; R = CH₃) растворяется в спиртовой щелочи с глубоким желтым окрашиванием. Он может отщеплять, один за другим, 3 моль спирта и, теряя при этом растворимость в метаноле, превращаться в монометокситетра(иминоизоиндолин) (XXXVIII). Это соединение можно полу-

чить в результате нагревания диметоксиминоизоиндолина XXXIIa в высококипящих растворителях с отгонкой метанола. Таким же способом, используя нитробензол в качестве растворителя, в присутствии небольшого количества воды можно осуществить циклизацию XXXVIII с превращением его в гидрофталоцианин (III) с умеренным выходом. До сих пор не удавалось избежать образования при этом побочного продукта — H₂Фц.

Характерной для всех «полналкоксиминоизоиндолинов» качественной реакцией является открытая Бинертом так называемая реакция кубования. Испытуемое вещество в растворе, состоящем из воды, метанола и пиридина или диметилформамида, смешивается с дитнионом натрия на холоду или при нагревании, при этом раствор окрашивается в синий цвет или образуется окрашенный осадок. Более детально эта реакция рассматривалась в целях использования ее для обнаружения и дифференциации «полиизоиндолинов» [2, с. 140]. Синее окрашивание связано с переходом XXXVIII в дигидропроизводное XXXIX; при этом происходит изгибание молекулы, в результате которого создается относительно устойчивая резонансная система XL и образуется водородный мостик. Появление синего окрашивания обусловлено только той частью молекулы (XL), которая расположена ниже пунктирной линии.

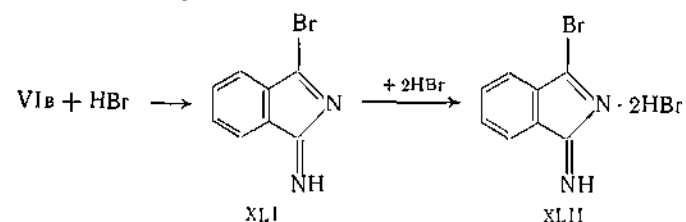
Общей для всех алкоксиизоиндолинов и алкоксииндолинов (как мономеров, так и полимеров) является способность превращаться при взаимодействии с аммиаком в 1-аммино-3-иминоизоиндолины или 1,3-дниминоизоиндолины (Xa ⇌ Xб) при температурах значительно ниже 100 °С с выходом более 90%.

Все эти данные дали возможность разработать простой способ получения X. Фталонитрил перемешивают с пятикратным количеством метанола, насыщают суспензию аммиаком, прибавляют алкоголь натрия, и медленно подогревают, продолжая пропускать аммиак до тех пор, пока не исчезает динитрил и полиизоиндолины. Выход продукта превышает 90% от теоретического.

Непосредственное присоединение аммиака к фталонитрилу, т. е. переход от VIв к Xa, происходит, также с высоким выходом, в результате нагревания динитрила с жидким аммиаком под давлением при 140—150 °С [17; см. также 2, с. 145]. Эти результаты были получены Вольманом в 1949 г. и казались неожиданными, так как было известно, что в этих же условиях, но в присутствии формамида получается только не содержащий металла фталоцианин [23]. В дальнейшем при пропускании аммиака в нагретые до кипения растворы фталонитрила в бензоле или этаноле [24] или даже в ксилоле при 142 °С в течение 6 ч [25] продукты присоединения получить не удавалось.

В 1952 г. Элвудж и Линстед [26] подтвердили, что при нагревании фталонитрила с жидким аммиаком под давлением в присутствии метанола получается X с хорошим выходом

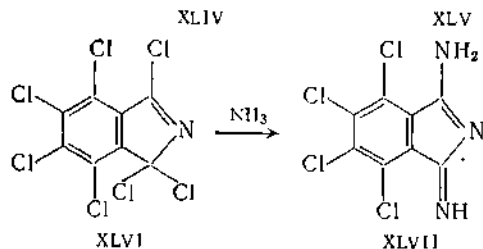
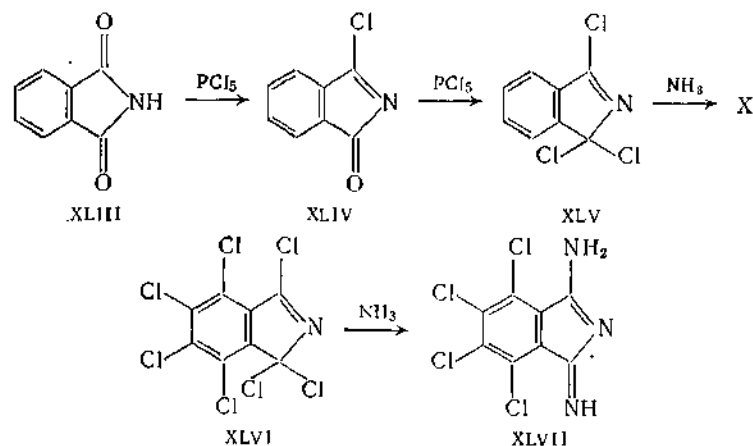
[см. также 16—18, 27]



Помимо только что описанного способа получения диминоизоиндолина (X) был предложен и другой метод [28]. При пропускании HBr в раствор фталодинитрила в ледяной уксусной кислоте происходит экзотермическая реакция (температура должна быть не выше 40°C) и образуется труднорастворимый продукт состава $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{Br}_3$, который при действии аммиака превращается в X, а при взаимодействии с аминами образует *N*-замещенные диминоизоиндолины [28]. Следует предположить, что сначала образуется 1-бром-3-иминоизоиндолин (XLI), который в процессе дальнейшего взаимодействия с бромистым водородом выделяется уже в виде труднорастворимого дигидробромид (XLII). Продукты реакции при этом получаются с хорошими выходами. Способ этот практического применения не находит уже хотя бы потому, что бромистый водород необходимо регенерировать.

Диминоизоиндолины из 1,3,3-трихлоризоиндолина

Как известно, при взаимодействии фталимида XLIII с пентахлоридом фосфора в инертном растворителе при 100—150°C в качестве основного продукта получается бесцветный 1,3,3-трихлоризоиндолин (XLV), который перегоняется в вакууме без разложения

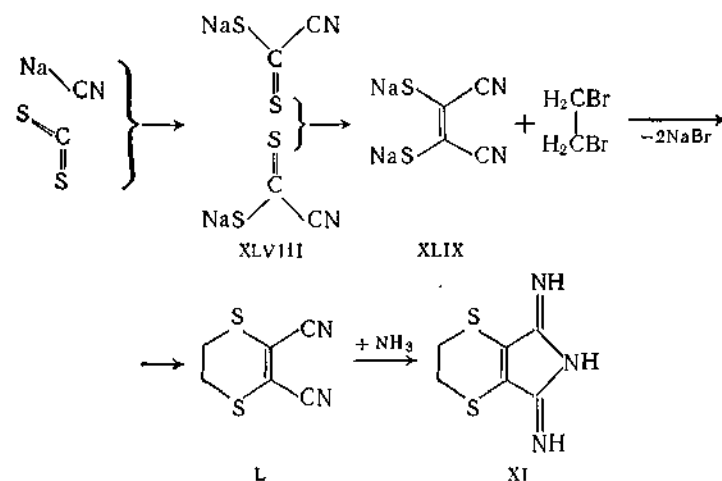


Выход чистого продукта — 60% от теоретического. В процессе реакции сначала образуется 1-хлоризоиндоленон (XLIV), который, однако, удается выделить лишь с небольшим выходом. Несмотря на то, что в результате действия аммиака на XLV получается X с хорошим выходом, практического применения и этот способ не нашел [29].

Гептахлоризоиндолин XLVI получается почти с количественным выходом из тетрахлорфтальмида при действии на него двух с небольшим молей пентахлорида фосфора. При действии аммиака образуется тетрахлордиминоизоиндолин XLVII, который предполагалось использовать для получения из него на волокне после проявления хорошо известного зеленого гексадекахлорфталоцианина меди. Это оказалось, однако, невозможным в связи с плохой растворимостью XLVII.

Получение 3,6-дитиаццелогексен-1,2-динитрила (L) и 1,3-димино-4,7-дитиа-4,5,6,7-тетрагидроизоиндолина (XI)

Структурным аналогом фталонитрила является 1,3-димино-4,7-дитиа-4,5,6,7-тетрагидроизоиндолин (XI), который в дальнейшем будет фигурировать под названием «дитиапроявляющийся» [30]. В соответствии с данными [30] динатриевая соль димеркапто-малендинитрила (XLIX) получается в результате взаимодействия сероуглерода с цианидами щелочных металлов в диметилформамиде; в качестве промежуточного продукта при этом образуется щелочная соль цианодитиоформата (XLVIII), две молекулы которой отщепляют затем серу



При взаимодействии с 1,2-дибромэтаном XLIX легко образует 3,6-дитиаццелогексен-1,2-дикарбонитрил [31], из которого, в свою

очередь, с хорошим выходом и получается краситель дитиапроявляющийся [32]. Для этого оказываются пригодными те же методы, которые уже использовались для синтеза 1,3-диминоизоиндолина X из фталоцитрилла.

В отличие от бесцветного X, XI окрашен в глубокий желтый цвет, образует с кислотами соли красного цвета. Раствор его в концентрированной серной кислоте — глубокого фиолетового цвета.

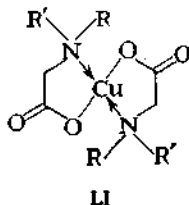
Смеси дитиапроявляющегося с X и донором меди образуют на волокне XI, с увеличением концентрации которого происходит постепенное углубление цвета от красного до темно-синего [33] и черного.

ФТАЛОГЕНЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА, ВЫПУСКАЕМЫЕ ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ

В настоящее время выпускается 15 проявляющихся фталоцианиновых комплексов с металлами, которые разбиты на группы 1, 2 и 2а.

В группу 1 включены комплексы с металлами, содержащие готовое дегидрофталоцианиновое кольцо. Группа 2 — простые 1,3-диминоизоиндолины. Группа 2а состоит из тех же диминоизоиндолинов, смешанных до гомогенного состояния с донорами металлов, необходимыми для проявления красителей в форме Фталогена K или Фталогена Ni. В составе проявляющихся фталогиеновых красителей, перечисленных под номерами 12—15, указаны количества XI в возрастающей последовательности.

В группу 3 включены вспомогательные вещества: фталогиен K и фталогиен Ni представляют собой медные и никелевые комплексы структуры LI, где R = метил, а R' = β-гидроксиэтильная группа. Таким образом, это N-замещенные производные хорошо известного производного глицина LI, R и R' = H. Широко применяются и аналогично построенные комплексы LI, у которых R и R' = β-гидроксиэтильные или карбоксиметильные группы. Последние получают из нитрида триуксусной кислоты и медных солей



Фталогиены K и Ni в чистом виде также предлагаются как вспомогательные средства при крашении фталогиенами (номера 16 и 17).

Фталогиен P — также донор меди, предложенный позднее, специально для крашения фталогиенами полиамидных волокон.

Фталотроп В — резервирующий агент для печати фталогиеновыми красителями групп 2 и 2а. Это нелетучий, легко растворимый в воде первичный диамины жирного ряда.

Фталофикс FN представляет собой протраву, которую используют при крашении искусственного шелка Фталогиеном ярко-синим IF3GK.

Левазолы P, PO, D, Tg и F — нелетучие, смешивающиеся с водой органические растворители, которые играют очень важную роль в процессе проявления фталогиенов и превращения их в MeФц на волокне. Исключение в этом смысле составляет один краситель — Фталогиен синий IBN.

Левазолы P и PO — смеси, содержащие помимо полиспиртов гриаалканолламины. С их помощью достигаются оптимальные колористические результаты. Левазолы D (диэтиленгликоль), Tg (триэтиленгликоль) и F (формамид) представляют собой чистые технические растворители практически однородного состава, которые используются либо по отдельности, либо в смеси с левазолами P или PO.

Сравнительно новым является фталогиеновый проявляющийся краситель Фталогиен синий IBN, который, строго говоря, не может быть отнесен ни к одной из упомянутых групп. Он представляет собой фталоцианиновый комплекс Co^{III} и соответственно окрашен и в субстанции, и в растворе, например 3—5%-ной уксусной кислоты, в глубокий зеленовато-синий цвет. Необходимый восстановитель уже включен в состав красителя (см. табл. 3, № 4, группа 1).

Буквенные индексы в названии красителя обозначают:

I — окраска и печать обладают прочностью индантреновых красителей;

F и FF — яркость окрасок (в восходящей степени);

G и GG, B и 2B, R и RR — желтые, синие и красные оттенки (в возрастающей по интенсивности степени);

M — смеси диминоизоиндолинов с донорами металлов, фталогиеном K или Ni (группа 2а);

K — означает, что в состав красителя включен готовый комплекс (комплекс дегидрофталоцианина с металлами);

N — новая марка красителя.

ПРИМЕНЕНИЕ ФТАЛОГИЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ. ТЕХНОЛОГИЯ И МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИИ

Методы применения фталогиенов обычно соответствуют общепринятым при плюсовочном крашении и печати на цилиндрических машинах или сетчатых шаблонах. При приготовлении красильных растворов и типографских красок необходимо помимо обычных ингредиентов — эмульгаторов и загустки — прибавлять известные количества нелетучих, смешивающихся с водой растворителей и, в тех случаях, когда эти растворители (как, например, некоторые

левазолы) не обладают достаточно выраженными восстановительными свойствами, еще и восстановители. Исключение — Фталоген синий IBN.

Красильные растворы или типографские краски для фталоеновых красителей группы I (комплексов дегидрофталоцианина с металлами) и группы 2a (смесей диминноизоиндолинов с донорами металлов) выпускаются готовыми. При крашении фталоеновыми красителями группы 2 (диминноизоиндолины, не содержащие металлы) следует, в соответствии с инструкцией, прибавлять оптимальные количества солей меди, никеля или комплексных солей.

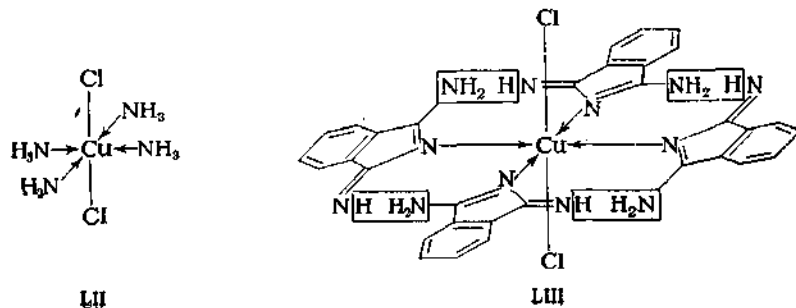
Ткани после плюсования или печати нагревают так, что вода быстро улетучивается и начинают действовать растворители. Затем на волокне и внутри волокна возникают разнообразные реакции. Какие именно — зависит от типа фталоеновых красителей.

Фталогены, относящиеся к группе I, растворяются и в виде раствора проникают в волокно. При более высокой температуре происходит более или менее быстрое восстановление с образованием комплекса фталоцианина с металлом, и краситель закрепляется.

Фталогены из группы 2 или 2a, в составе которых уже содержатся доноры тяжелых металлов, после высушивания в растворе, уже почти безводном, состоянии (при 60—70°C) превращаются в комплексы диминноизоиндолинов с тяжелыми металлами, обладающие такими же свойствами, как комплексы дегидрофталоцианина и металлов с координационным числом 6.

После тщательного высушивания получаются (если донор — соль меди) окраски от тускло-желтоватых до оливковых. Однако эти окраски мгновенно меняются после смачивания свежеприготовленным раствором дитионита натрия в разбавленной щелочи и приобретают глубокий синий цвет, характерный для CuFz и устойчивый к действию гидролитических агентов. Вторая стадия реакции — восстановление и фиксация красителя происходят, как и в первом случае, при более высоких температурах.

В настоящее время наиболее вероятной представляется следующая интерпретация процесса синтеза фталоцианина меди на волокне:



Хлорид меди образует с аммиаком комплексную соль, тетрааминдихлорид меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (LII). Аналогичная структура LIII получается с 1-амино-3-пминоизоиндолином. В этом комплексе очень благоприятны пространственные условия для замыкания кольца в результате отщепления четырех молекул аммиака. Экспериментально доказано, что восстановление комплекса дихлордегидрофталоцианина с медью в CuFz происходит с легкостью. На практике, однако, в качестве прекомплексков, из которых образуется CuFz , применяются комплексные соединения, не содержащие хлора. Для синтеза этих соединений используют фталоген K или готовые комплексы (например, Фталоген ярко-синий IF3GK, XVI). Иногда превращение дихлоркомплекса в комплексы, не содержащие хлора, происходит в процессе крашения (в присутствии избытка диминноизоиндолина — Фталогена ярко-синего IF3G и нелетучих спиртов).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ullmann, vol. 13, p. 714.
2. F. Baumann, B. Bienert, G. Rösch et al., *Angew. Chem.*, 68, 133 (1956).
3. W. Wolf, E. Degener, S. Petersen, *Angew. Chem.*, 72, 963 (1960).
4. Hoppe-Seylers, *Z. physiol. Chem.*, 82, 469 (1912).
5. F. Endermann, *Z. physik. Chem., Abt. A*, 190, 129 (1942).
6. A. M. Patterson, L. T. Capell, «The Ring Index», 2nd ed., № RRI 7541, p. 1196 (1960).
7. N. H. Haddock, *J. Soc. Dyers Colourists*, 61, 70 (1945).
8. M. Wyler, ICI, англ. пат. 464126; 464673.
9. A. Riley, ICI, англ. пат. 476243.
10. ACNA, фр. пат. 877464; 888479.
11. F. Baumann, B. Bienert, FBy, пат. ФРГ 839939.
12. F. Baumann, B. Bienert, FBy, пат. ФРГ 861300.
13. F. Baumann, B. Bienert, H. Vollmann, FBy, голл. пат. 855710.
14. C. Y. Pedersen, *J. Org. Chem.*, 22, 127 (1957).
15. R. A. Brooks, J. G. Burt, B. F. Skiles, M. S. Whelen, *J. Org. Chem.*, 24, 3 (1959).
16. F. Baumann, B. Bienert, G. Rösch., FBy, пат. США 2683643.
17. G. Rösch, W. Wolf, H. Vollmann, FBy, пат. США 2727043.
18. Те же, пат. США 2739151; 2739154—5, 2752346.
19. FIAT 1313, Vol. 111, p. 344, 342, 345.
20. N. H. Haddock, ICI, англ. пат. 520415.
21. V. A. Giambalvo, Interchem. Corp., пат. США 2375780.
22. R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, p. 1024 (1934).
23. F. Mühlbauer, IG, герм. пат. 658018.
24. H. D. K. Drew, D. B. Kelly, *J. Chem. Soc.*, p. 631 (1941).
25. H. Vollmann, неопубликованная работа (1949).
26. J. A. E'vidge, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, p. 5002 (1952).
27. FBy, индийск. пат. 43679.
28. A. Pugin, Gy, фр. пат. 1070912.
29. H. Vollmann, F. Baumann, B. Bienert, FBy, пат. ФРГ 904287; 906935.
30. G. Bähr, G. Schleitzer, H. Bieling, *Chemische Technik*, 8, 597 (1956).
31. E. Degener, S. Petersen, FBy, бельг. пат. 565804.
32. W. Wolf, H. Klappert, E. Degener, FBy, бельг. пат. 565803.
33. W. Wolf, E. Degener, S. Petersen, *Angew. Chem.*, 72, 963 (1960).

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ

И. Ленуар

Исследовательская лаборатория пигментов,
Государственный институт красящих веществ,
Сан-Дени, Франция

ОБЩИЙ ОБЗОР

По химическому строению органические пигменты почти не отличаются от синтетических красителей. Выделение пигментов в особую группу связано с отсутствием у них растворимости. Большинство красителей растворимо в воде или может быть переведено в водорастворимую форму, пригодную для крашения, например кубовые красители. Другие красители, хотя и нерастворимы в воде, но обладают способностью растворяться в окрашиваемых субстратах (дисперсные красители; красители, растворимые в органических средах). В отличие от красителей идеальный пигмент не должен растворяться ни в какой среде. Как правило, это условие выполняется не полностью и пигменты должны быть по крайней мере почти нерастворимы в воде и материалах, для крашения которых они применяются. В окрашенных субстратах пигменты всегда находятся в несвязанном дисперсном состоянии.

Вместе с тем между пигментами и красителями существует тесная связь. Так, нерастворимые формы кубовых красителей могут использоваться как пигменты. Нерастворимые азокрасители, синтезируемые на волокнах в процессе ледяного крашения, по сути представляют пигменты, образующиеся *in situ*. Некоторые из таких красителей получают и далее применяют в качестве пигментов. Многие кислотные красители для шерсти можно перевести в пигменты, получая их нерастворимые соли со щелочноземельными или тяжелыми металлами. Аналогичным образом основные красители дают нерастворимые формы с таннином, рвотным камнем и комплексными кислотами. При осаждении растворимых кислотных или основных красителей на неорганическом субстрате образуются пигменты, которые называются лаками.

С другой стороны, пигменты можно перевести в растворимые красители, например сульфированием. Так, сульфированный фталоцианин меди уже растворяется в воде и применяется для крашения текстильных материалов.

ТИПЫ ПИГМЕНТОВ И ПРИНЯТАЯ ТЕРМИНОЛОГИЯ

Первыми органическими пигментами, нашедшими применение в практике, были лаки. Такие пигменты не являются чисто органическими производными, так как они образуются в результате осаждения растворимого красителя на неорганическом субстрате [1]. Тем не менее цвет лаков обуславливается органической составляющей. Субстрат почти всегда бесцветен и чаще всего представляет гидроокись алюминия (Алюмин) или сульфат бария (Бланфикс или Перманентный белый). Применяют также соосажденную смесь гидроокиси алюминия с сульфатом бария и белый пигмент (смесь гидроокиси алюминия и сульфата кальция). По терминологии ASTM лаком называют особый тип пигмента, состоящего главным образом из красящего вещества, растворимого в органическом растворителе, и неорганической основы или носителя. Для лаков обычно характерны яркость цвета и более или менее выраженная прозрачность в масляных красках. В практике лаки готовят из специально подобранных красителей с ярким оттенком и легко переводимых в нерастворимую форму. Большое значение имеют лаки из кислотных красителей, например лак Пигментного алого и лак Павлиньевого синего, а также из основных красителей, например лак Метилового фиолетового.

В соответствии с терминологией ASTM лаки всегда содержат субстрат. Наиболее удобный для практики способ перевода растворимых красителей в подходящие пигменты — осаждение красителей на субстрате. Однако существуют пигменты, которые производятся путем осаждения растворимых красителей в отсутствие какого-либо субстрата. Их тоже иногда называют лаками, что не совсем точно. Лаки, не содержащие субстрата, лучше называть тонерами. Преимущество таких пигментов по сравнению с действительными лаками заключается в их большей интенсивности цвета. Первоначально они применялись для тонирования типографских красок, отсюда и их название. Первым представителем этой серии была бариевая соль Литолевого красного, которая широко применяется и в настоящее время.

Разумеется, производство пигментов не обязательно включает процесс перевода красителя из растворимой в нерастворимую форму. Многие органические пигменты не являются ни лаками, ни солями и не содержат субстрата. Пигментные свойства таких красителей обуславливаются отсутствием групп, придающих растворимость. Эти соединения не обладают кислотным или основным характером, хотя и содержат гидроксид-, амино- или другие функциональные группы. Иногда такие соединения называют квазинейтральными [2]. Для того чтобы обеспечить необходимое требование нерастворимости в воде и в органических средах, красители должны иметь достаточно большую молекулярную массу и содержать заместители, улучшающие их пигментные свойства, например

галогены или нитрогруппы. Пигменты этого типа обладают высокой красящей способностью и в США получили название тонеры. Довольно часто их называют пигментными красителями [3]. Сюда относятся такие азокрасители, как Бензидиновый желтый и Толуидиновый красный; кубовые красители, например индантрон и флавантрон; а также новые пигменты — производные хинакридона и диоксазина. Перечисленные пигменты являются чисто органическими соединениями и не содержат атомов металла. Однако некоторые из них могут быть и металлическими комплексами [4], например Пигмент золотисто-зеленый и Фталоцианин меди.

В США органические пигменты подразделяют на три группы: а) лаки; б) тонеры или полные тона; в) тонеры с наполнителем. Группа б включает нерастворимые красители, не содержащие субстрата, и чисто органические пигменты, нерастворимость которых обусловлена их химической структурой. К группе в относят пигменты группы б, смешанные с наполнителем. Наполнитель следует отличать от лакового субстрата, так как он добавляется к пигменту только после образования последнего. Природа наполнителей может быть самой разнообразной. Некоторые из них имеют органический характер, однако большая часть принадлежит к неорганическим соединениям. В качестве наполнителей применяют гидроксид алюминия и сульфат бария, используемые, как указано выше, и в качестве субстратов, а также карбонат кальция.

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Росписи доисторических пещер чаще всего выполнялись окрашенными минералами, такими, как охры, гематиты и лимониты от красного до коричневого цветов. Для черных тонов применяли древесный уголь. В качестве пигментов в глубокой древности использовали полудрагоценные руды более ярких оттенков: киноварь в Китае, азурит и малахит в Египте. В древности применяли также аурипигмент, ляпис-лазурь. Археологи встречаются большие трудности при датировке первого практического применения органических пигментов. Это связано, как правило, с низкой стабильностью пигментов органической природы. Однако можно с уверенностью сказать, что в незапамятные времена художники остро ощущали потребность в пополнении цветовой гаммы более яркими красками, вырабатываемыми растениями и животными. Такие краски, названные биологами пигментами, значительно отличались от пигментов, вырабатываемых в настоящее время анилинокрасочной промышленностью. Только незначительное число древних красок растительного и животного происхождения являются истинными пигментами, например Индиго и Тирийский пурпур (6,6'-диброминдиго).

Из живых организмов получали главным образом водорастворимые краски, большая часть которых использовалась в древности

для крашения текстиля. В раннюю эпоху человек научился переводить эти краски в пигменты путем адсорбции их на глине или меловых материалах и затем применял для декоративных отделок. Такие пигменты, представляющие собой окрашенный красителем минеральный субстрат, получили впоследствии название лаков.

Первый пигмент под названием лак был получен из насекомых *Laccifer lacca* и широко употреблялся в Индии и на Дальнем Востоке. Личинки насекомых выделяют смолу, из которой экстрагируются два одинаково драгоценных вещества: шеллак, находящий большое применение и в настоящее время, и лак-дай красного цвета, который долгое время использовался в крашении и печати. Лак-дай состоит в основном из двух лаккановых кислот — полигидроксикарбокси-2-фенилантрахинонов [5, с. 1674]. Если краситель сорбировать на неорганическом субстрате, то можно прийти к пигменту, впервые названному лаком. В дальнейшем этот термин, возникший от названия насекомых, получил более широкое значение.

Основная часть природных красителей, применявшихся в течение тысячелетий для получения лаков, относится к производным флавона или антрахинона. Несмотря на низкую светостойкость лаков на основе флавонов, некоторые из них использовали еще в XX в.: желтое дерево, кверцитрон, персидская ягода, вельд. Можно упомянуть также и о других родственных по химическому строению красителях, например Индийском желтом, бразильском дереве, сандале. Лак на основе сандала — единственный лак, который находит заметное применение и в настоящее время. Более прочные лаки образуются из природных антрахиноновых красителей, особенно в случае алizarинового Краппа, который с XIX в. стали получать синтетическим путем. К лаковым красителям относятся кошениль и кермес. Карминовый лак на основе кошенили обладает ярким оттенком и довольно часто применяется в практике, особенно для художественных красок.

Первоначальные методы получения лаков, основанные на простой сорбции красителей на глине, кремнеземе, тальке, постепенно вытеснялись более совершенными. Были известны способы осаждения красителей в виде нерастворимых солей или комплексов с алюминием, цинком, свинцом, железом и другими металлами. Наибольшее распространение приобрели производные алюминия, получаемые из квасцов. Осаждение осуществляли на различных минеральных субстратах — глине, кремнеземе, барите, гипсе и меле. Однако до середины XIX в. усовершенствованию подвергались в основном методы получения лаков на основе природных красителей.

С момента появления (1856 г.) первых синтетических красителей для крашения текстиля естественное внимание было обращено на возможность применения их для получения лаков. Число новых водорастворимых красителей быстро превысило число использовавшихся до тех пор природных красителей. Кроме этого,

синтетические красители были значительно более яркими и, как правило, более стойкими чем природные. Они охватывали более широкий диапазон цветовых оттенков. С другой стороны, знание химической структуры синтетических красителей облегчило разработку методов получения лаков на их основе.

Кислотные красители, представляющие собой сульфокислоты и реже карбоновые кислоты, выпускались для потребления в виде натриевых солей. Осаждение их на субстрате осуществляли при действии растворимых солей бария, кальция и свинца.

Основные красители в форме гидрохлоридов или других водорастворимых солей осаждались таннином и рвотным камнем или природными силикатами (например, веронской землей), которые одновременно действовали как осаждающие агенты и как субстраты. В дальнейшем стали применять бензойную, фосфорную кислоты, а также комплексные кислоты типа фосфорновольфрамовой. Лаки получали также при взаимодействии кислотного и основного красителей.

Протравные красители — полигидроксиантрахиноны и полигидроксиазопроизводные превращались в нерастворимые алюминиевые комплексы реакцией с квасцами или сульфатом алюминия по уже известным способам получения лаков на основе кошенили и Краппа.

В течение первых сорока лет развития индустрии синтетических красителей этими методами был получен ряд новых лаков. Однако в их производстве использовались только красители, выпускавшиеся для текстильных волокон. Быстрый рост ассортимента сделал необходимым отбор красителей, пригодных для лаков. Это диктовалось также тем, что перевод красителя в лак часто сопровождается изменением колористических свойств. Так, для одного и того же красителя светопрочность выкраски на шерсти отличается от светопрочности лака на основе того же красителя.

Среди ярких красных лаков лучшими колористическими показателями обладают азопроизводные из Р-соли. Так, для получения лаков были выбраны Кснлидиновый пунцовый (*m*-ксилидин → Р-соль) и Пигментный алый (антрахилоновая кислота → Р-соль). Эти азокрасители, переводимые в нерастворимые формы в присутствии субстрата, были первыми лаковыми красителями.

Целенаправленный синтез специальных красителей для пигментов был начат только в конце XIX в. В 1899 г. был получен один из первых красителей этого типа — Литолевый красный (Тобиаис-кислота → β-нафтол), бариевые и кальциевые лаки которого обладают хорошей прочностью. Литолевый красный имел большое значение в практике, но затем был заменен новыми красителями подобного типа. Для получения лаков вначале применяли натриевую соль. Впоследствии было установлено, что щелочноземельные соли Литолевого красного не требуют применения субстрата при производстве пигментов и позволяют получать пигменты с исключи-

тельно высокой красящей способностью. Интересно отметить, что натриевая соль обладает плохой растворимостью в воде и сама по себе может использоваться в качестве пигмента. Это довольно редкий случай для лаковых красителей. Однако эти интересные свойства не сразу нашли применение. Значительно позже Литолевый красный стали производить в виде бариевых и кальциевых солей, получаемых осаждением красителя в отсутствие субстрата. Сначала эти соли выпускали с наполнителем (тонеры с наполнителем), а затем без него (полные тона).

За Литолевым красным началось производство целого ряда других красителей с подобными свойствами. Основными из них были Лаковый красный С (1902 г.) и Литолевый рубиновый (1903 г.), которые подобно Литолевому красному и по сей день являются одними из важных тонеров.

В конце XIX в. в качестве пигментов были предложены красители, нерастворимость которых в воде обеспечивается отсутствием кислых или основных групп. Первыми пигментами такого рода были красные азокрасители на основе β-нафтола. Открытый еще в 1878 г. α-Нафтиламинный каштановый (Аутоловый красный RLP) отошел на второй план вследствие его растворимости в органических средах. В настоящее время этот краситель относят к группе сольвент красных. Паракрасный (*n*-нитроанилиновый красный) начали производить с 1870 г. как краситель азодного крашения вместо Турецкого красного. Позднее его стали синтезировать как пигмент для замены Крапплака. Хотя Паракрасный в течение долгого времени оставался популярным пигментом, он обладает рядом недостатков, и в частности умеренной прочностью к льняному маслу и растворителям. Несколько позже были разработаны пигменты подобного химического строения, которые имели более высокую прочность к маслу и свету; в 1895 г. — Ортонитроанилиновый; в 1905 г. — Хлорированный паракрасный (из 2-хлор-4-нитроанилина) и Толуидиновый красный (из *m*-нитро-*p*-толуидина); в 1907 г. — Динитроанилиновый оранжевый.

Из β-нафтола образуются только красные и оранжевые азокрасители. Для получения желтых пигментных красителей в начале XX в. было предложено использовать продукты взаимодействия нитроариламина с формальдегидом. В этом ряду лучшими свойствами обладал Литолевый желтый прочный GG (1909 г.) — производное 4-хлор-2-нитроанилина. Однако он имел ряд недостатков. Следующей значительной вехой в развитии пигментов было открытие азокрасителей на основе азосоставляющих, содержащих подвижный водородный атом метиленовой группы алифатической цепи. В 1909 г. был запатентован Ганза желтый G, послуживший прототипом важного класса пигментов, многие из которых получили в дальнейшем практическое применение. Кроме ацетоацетариллидных азопроизводных этот класс включал Ганза желтый R

(2,5-дихлоранилин → фенилметилпиразолон), являющийся пигментным азокрасителем пиразолонового ряда. Первые представители — Тартразин и Флавазин уже применялись в качестве лаков в течение долгого времени

Незадолго до первой мировой войны в качестве пурпурных, синих и зеленых органических пигментов употреблялись только лаки триарилметановых красителей — производные кислотных, например Эриоглауцина (Павлиньего зеленого), или основных красителей, например Метилового фиолетового, Виктория синего, Бриллиантового зеленого. Наиболее яркую окраску имеют лаки основных красителей. К сожалению, таниновые лаки этого класса не стойки к свету. После первой мировой войны в Германии были разработаны более прочные Фаналевые лаки — соли основных красителей и фосфорновольфрамовой кислоты. Вслед за ними появились соли фосфорномолибденовой и фосфорномолибденовольфрамовой кислот. Разработка методов удаления минерального субстрата позволила выпускать их в виде тонеров.

В 1921 г. был взят патент на Пигмент зеленый — железный комплекс нитрозо-β-нафтола. Однако цветовая гамма органических пигментов была невелика. Значительным вкладом явилось открытие Фталоцианина голубого (1935 г.) и Фталоцианина зеленого (1939 г.).

В 1914—1939 гг. значительно пополнился ассортимент красных и желтых пигментов. Качество большинства тонеров было улучшено благодаря применению щелочноземельных резинатов, которые, не являясь наполнителями, придают пигменту большую красящую способность, повышают его яркость и прозрачность. Пополнился ряд красных азопигментов — производных 2-гидрокси-3-нафтариллидов (Нафтола AS), известных еще с 1912 г. Эти красители, впервые синтезированные непосредственно на растительных волокнах азодным крашением, стали производиться затем в свободном состоянии и применяться под общим названием перманентных красных. К группе азокрасителей впоследствии добавилось большое число нафтоловых красных.

Несмотря на то, что патенты на желтые дисазокрасители из дихлорбензидина и ацетоацетариллидов были опубликованы еще в 1911 г., их производство было осуществлено только в 1935 г. фирмой IG. Азокрасители имели общее название вулкановые желтые прочные и применялись для крашения резины. В отличие от ганза желтых они практически не мигрируют в резине, а их интенсивность в два раза выше. Последнее свойство обеспечивает широкое применение вулкановых желтых для производства типографских красок. Широко известные под названием бензидиновых желтых, они составляют значительную часть выпускаемых промышленностью органических пигментов и занимают второе место после фталоцианинов.

Как уже отмечалось, фталоцианины открыты за несколько лет до второй мировой войны. Таким образом, первым представителем нового класса красителей стал пигмент. Это исключительный случай в истории красителей. Фталоцианиновые пигменты обладают замечательными свойствами и в течение 30 лет получили значительное развитие. Фталоцианин меди, первоначально известный под названиями Монестральевый синий и Гелиогеновый синий, существует в двух кристаллических формах — красноватой α и зеленоватой β. В настоящее время он занимает по объему производства первое место среди пигментов. На втором месте стоит Фталоцианин зеленый — полихлорпроизводное фталоцианина меди. Известны также желтовато-зеленые фталоцианины, представляющие собой хлорированные или бромированные производные.

После 1945 г. большое практическое значение приобрели некоторые более старые, чем фталоцианины, пигменты, по свойствам напоминающие бензидиновые желтые. Например, тонеры на основе Перманентного красного 2В (2-хлор-4-аминотолуол-5-сульфокислота → 2-гидрокси-3-нафтойная кислота). Они представляют кальциевые и бариевые соли красителей (вогчунг красные, DuP). Позднее была выпущена соль марганца (BON красный), более прочная к свету.

Однако стойкость пигментов была еще на низком уровне. Требовались пигменты не только красных, но и других оттенков. Синие и зеленые были представлены лишь фталоцианинами. Поэтому в качестве пигментов было предложено использовать кубовые красители. Некоторые из них (индиго, индантрон, флавантрон) применялись в этих целях и раньше. Большинство кубовых красителей обладают превосходной прочностью, однако широкому применению препятствовали их высокая цена и плохая выпускная форма. Были предприняты попытки улучшения пигментов на основе кубовых красителей, и в 1955—1960 гг. многие из них поступили потребителям. Разработано несколько новых кубовых красителей, специально предназначенных для использования в качестве пигментов, например периленовые красные и тетрахлортиоиндиго.

Были достигнуты также успехи и в области новых более прочных азопигментов. В 1946 г. открыт желтовато-зеленый комплекс азокрасителя на основе 2,4-дигидроксихинолина (Золотисто-зеленый, DuP). После 1954 г. появились дисазокрасители из ариллидов 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты (хромофталевые красные, фирма Ciba) или ацетоацетариллидов (хромофталевые желтые). За последние 20 лет созданы совершенно новые химические классы пигментов, значительно превосходящие по прочностным характеристикам прежние. Это диоксазины (первый и главный представитель — Карбазоловый диоксазиновый фиолетовый); хиакридоны, появившиеся в 1958 г. под названием цинквазия красных и фиолетовых (или монестральевых, фирма DuP); азометины изоиндолинового ряда (иргазины, фирмы Gy).

Патентная литература свидетельствует о дальнейшем развитии новых классов пигментов. Однако создание органических пигментов сильно отстает от разработки красителей для текстиля, хотя за последние 50 лет этот разрыв значительно сокращен.

СРАВНЕНИЕ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ПИГМЕНТАМИ

Органические пигменты конкурируют с неорганическими, которые в настоящее время включают несколько природных веществ, таких, как охра, и большую группу синтетических соединений, открытых в основном задолго до синтетических органических пигментов. За исключением искусственной киновари, которая производилась в древности вместо природной киновари, и суррика, известного уже в средние века, химия искусственных неорганических пигментов начала развиваться в 1704 г., когда была открыта берлинская лазурь. В последующее столетие был получен синий кобальт. В начале XIX в. появились желтый свинцовый крон, желтый кадмий, ультрамарин, зеленая окись хрома и синтетические окислы железа желтого, красного, коричневого и черного цветов, затем — желтый цинковый крон. Несколько очень хороших неорганических пигментов получено уже в наше время. Среди них красный кадмий (1910 г.), оранжевый свинцово-молибдатный крон (1935 г.), желтый титано-никелевый пигмент (1960 г.).

Так как неорганические пигменты имеют превосходную прочность и высокую кроющую способность, качество красок на их основе (особенно кроющих) значительно выше, чем из органических пигментов, менее устойчивых и более прозрачных при одинаковой интенсивности цвета. Неорганические пигменты дешевле, чем органические. Однако последние обладают большей красящей способностью. С другой стороны, неорганические пигменты менее многочисленны и имеют более узкую цветовую гамму по сравнению с органическими, обладающими, кроме этого, более яркими оттенками. Необходимый оттенок можно получить уже из одного органического пигмента, в то время как неорганические пигменты даже в смесях не всегда позволяют достичь этого.

Так как наиболее дешевые красные неорганические пигменты — окиси железа — обладают тусклым оттенком и низкой интенсивностью, первые исследования были направлены на разработку красных органических пигментов. Большое практическое значение имело открытие нерастворимых азопигментов на основе β-нафтола, которые успешно применялись в качестве красных лаков.

Гамма желтых неорганических пигментов довольно богата. Наиболее важные желтые крона имеют достаточно яркие оттенки и довольно высокую интенсивность. Однако их светопрочность не вполне удовлетворительна. Они чернеют под действием сероводорода, меняют свой цвет на красный под воздействием щелочей и токсичны. Это объясняет значительную конкуренцию между желтыми органическими и неорганическими пигментами.

Берлинская лазурь и Ультрамарин — основные неорганические пигменты синего цвета — имеют превосходную прочность, а Берлинская лазурь также и хорошую интенсивность. Однако последняя разлагается под действием щелочи, а Ультрамарин не прочен к кислотам. Эти два пигмента в настоящее время вытеснены фталоцианином голубым — первым органическим высокопрочным пигментом. Аналогично зеленые пигменты, получаемые смешением синих и желтых, все больше и больше заменяются фталоцианином зеленым.

Коричневые, черные и серые оттенки почти исключительно представлены неорганическими пигментами. В практике применяется несколько коричневых органических пигментов. Однако они, несмотря на высокую интенсивность, не способны конкурировать с очень дешевыми коричневыми окислами железа. С другой стороны, малочисленные черные органические пигменты используются довольно редко, и только в случаях, когда газовые сажи непригодны. Газовые сажи — наиболее часто применяемые черные пигменты.

В заключение следует отметить, что в настоящее время при производстве типографских красок большинство минеральных пигментов заменены органическими, единственными пигментами, которые способны обеспечить высокую интенсивность, требуемые яркость и прозрачность. С другой стороны, когда необходима высокая стойкость к нагреванию, например окраска стекла или керамики, неорганические пигменты незаменимы. Вместе с тем для крашения полимерных материалов в настоящее время требуются термостойкие органические пигменты с широкой цветовой гаммой.

Помимо цветных необходимо упомянуть о белых неорганических пигментах, которые производятся и используются в большом количестве и не имеют аналогов в органическом ряду. Самый древний пигмент — свинцовые белила имеет ограниченное применение вследствие токсичности. Окись цинка и литопон начали вытесняться в XIX в., но еще не потеряли практического значения. Двуокись титана впервые выпущена в 1924 г. в форме анатаза, который в настоящее время уступил место рутилу, обладающему лучшей кроющей способностью. Рутил по значению занимает первое место среди белых пигментов. Двуокись титана и в меньшей степени окись цинка и литопон используются вместе с органическими пигментами для многих целей, особенно для производства красок и крашения полимеров. Фактически, за исключением типографских красок, органические пигменты редко применяются в чистом виде. Основное преимущество органических пигментов — превосходная интенсивность цвета — позволяет широко применять их для тонирования часто больших количеств белого пигмента. Даже эта одна область использования придает им большую значимость в практике.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

Органические пигменты имеют самые разнообразные области применения. Чаще всего они используются в виде суспензий в жидком связующем для производства типографских красок и кроющих составов.

Кроющие составы включают масляные краски, нитроцеллюлозные лаки; эмали на основе смол (алкидных, мочевиноформальдегидных, фенолоформальдегидных и др.), а также природных и синтетических эластомеров; краски на основе поливинилацетатной эмульсии, спиртовых олиф; известковые и клеевые краски. О конкуренции органических и неорганических пигментов в производстве красок уже сообщалось. Особо жесткие требования предъявляются к эмалям на основе алкидных смол, которые применяются для окраски автомобилей. Органические пигменты для таких эмалей должны обладать большой яркостью и иметь превосходную прочность.

В настоящее время органические пигменты чаще всего применяются для типографских красок, которые подобно другим краскам представляют собой суспензию пигмента в связующем, однако значительно более концентрированную. Типографские краски употребляют в значительной степени в механических процессах печати: литографии, офсете, ротогравюре и флексографии. Сюда же относятся производства обоев, оберточных материалов. Требования, предъявляемые к пигментам, зависят от процесса, в котором они применяются.

Интересно отметить, что пигменты начали вытеснять красители в традиционных областях их использования. Все более и более расширяется крашение пигментами искусственного шелка и синтетических волокон в массе. Пигмент добавляется в виде тонкой водной дисперсии к вискозе перед формированием волокна. Таким же образом легко осуществить крашение ацетатного шелка в массе. С другой стороны, окрашенные синтетические волокна (например, полиамиды) получают продавливанием расплавленной массы полимера через фильеры. В этом случае используемые для крашения пигменты должны обладать стойкостью к высоким температурам. Ассортимент таких пигментов невелик.

В настоящее время наряду с общепринятыми процессами печати на текстильных материалах широко применяется пигментная печать [6, с. 343]. В этом процессе, напоминающем графическую печать, употребляют суспензию пигмента в эмульсии на основе смол (связующих веществ). Связующее вещество после крашения подвергается отверждению. Первоначально использовали эмульсии воды в масле, но в дальнейшем процесс был значительно усовершенствован введением в практику эмульсий масла в воде. Новая рецептура применяется теперь при крашении текстильных материалов плюсованием.

Вместо классического способа крашения кожи также часто используют метод разбрызгивания нитроцеллюлозных лаков или казенных красок, содержащих органические пигменты.

Большое число материалов красят в массе дисперсиями пигментов. Впервые таким способом была окрашена бумага. Ее можно красить либо в массе до формования, либо в листах поверхностным крашением. В последнем случае для крашения бумаги требуются специальные пигменты, которые способны проникать в слоистый пластический материал. Такими пигментами, используя метод суспензионного крашения, в настоящее время красят резину и синтетические эластомеры.

Первые пластмассы, например фенолоформальдегидные, окрашивались довольно легко классическими пигментами. Бурное развитие полимерных материалов открыло большие возможности для применения пигментов. В связи с этим возникла необходимость отбора пигментов с заданными свойствами и поиска качественно новых органических пигментов. В настоящее время разработаны пигменты для крашения поливинилхлорида, полистирола, полиэтилена, полипропилена и других материалов.

Органические пигменты используются также в производстве художественных красок, цветных карандашей и мела, цветной глины для лепки, для окраски мыла, парафина и в косметике.

ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ОРГАНИЧЕСКИМ ПИГМЕНТАМ

Очевидно, одни и те же пигменты не могут одновременно удовлетворить часто противоречивым требованиям, предъявляемым к ним практикой. Последние касаются физической структуры пигментов и их химической стабильности в используемых средах.

Важнейшим свойством пигмента является цвет. Он должен быть ярким. Это важно для составления смесей пигментов. Например, при трехцветной печати необходимый цветовой оттенок может быть получен с помощью трех пигментов.

Наибольшая интенсивность цвета желательна для типографских красок. Это качество пигмента необходимо и в других случаях. Интересно проследить изменение требований по мере появления первых тонеров и пигментных красителей, которые обладали большей красящей способностью, чем применявшиеся до них неорганические пигменты и лаки. Сначала считали, что тонеры обладают слишком большой интенсивностью. Поэтому ее снижали добавлением наполнителей. По той же причине азопигментные красители, такие, как Пара-красный и Толуидиновый красный, получали в виде лаков, проводя стадию азосочетания в присутствии неорганического субстрата. В настоящее время от пигмента требуется все большая и большая интенсивность.

Цветовая характеристика пигмента в окрашенной среде зависит не только от его химической структуры, но и от физической формы, в которой он находится, а также от природы самой среды. Пигменты должны легко диспергироваться в среде, которая может быть связующим, пластмассой или эластомером. Диспергируемость определяется размером и структурой пигментных частиц, их агломерацией и органофильными или гидрофильными свойствами поверхности. Желательно, чтобы пигмент представлял собой тонкий и малоагрегированный порошок, а его агломераты легко дезагрегировались. Чтобы избежать обрыва нити при формовании, крашение синтетических волокон в массе необходимо проводить мелкодисперсными пигментами. Легкость измельчения нужна в случае пигментов для печатных и типографских красок, при этом желательно, чтобы максимальная интенсивность цвета достигалась за возможно более короткое время измельчения.

Важным качеством пигмента является светопрочность, особенно в том случае, когда окрашенный материал подвергается длительному освещению ярким дневным светом. В практике иногда применяют пигменты с более низкой светопрочностью, но обладающие другими ценными свойствами.

Светопрочность часто определяется природой среды, в которой диспергирован пигмент. Например, бензидиновые желтые и Лак красный С более светопрочны в резине, чем в обычных и типографских красках. С другой стороны, пигменты обладают меньшей светопрочностью в менее насыщенных окрасках, чем в более насыщенных. Пигменты для кроющих красок должны быть устойчивы не только к действию света, но и к погоде.

Прочные к нагреванию пигменты необходимы для эмалей горячей сушки и крашения пластмасс с высокими температурами плавления. Органических пигментов, не изменяющих своих качеств при температуре выше 150 °С, довольно мало. Существуют некоторые пигменты, выдерживающие кратковременное нагревание до 200 °С, а иногда и выше. Однако такие химически устойчивые при высоких температурах пигменты иногда изменяют свой оттенок в результате перехода одной кристаллической структуры в другую. Кроме этого, почти все пигменты (особенно для типографских красок) не должны сублимироваться.

Как было указано ранее, идеальный пигмент не должен растворяться ни в какой среде. Обычно это условие выполняется не полностью, и на практике требования к растворимости определяются областью применения пигмента. Водостойкость требуется не только для водных красок, но и почти во всех остальных случаях. За исключением некоторых слабо растворимых в воде тонеров (а именно, натриевых) пигменты совсем нерастворимы в воде. Однако некоторые пигменты с выраженными гидрофильными свойствами могут вымываться водой за счет образования коллоидной суспензии. Другие при контакте с водой изменяют оттенок в ре-

зультате гидратации. Подобные пигменты непригодны для офсетной печати.

Конечно, пигментные краски на основе высыхающих масел не должны растворяться в связующем. Прочность к различным растворителям — необходимое качество пигментов и особенно нитроцеллюлозных, спиртовых и глифталевых лаков. Необходимо, чтобы они не вымывались спиртом, ацетоном, бутилацетатом, толуолом, ксилолом, гликолевым эфиром и углеводородами нефти. Пигменты, используемые в текстильной печати, не должны изменяться при сухой чистке трихлорэтиленом. Отсутствие растворимости в пластификаторах — важное свойство пигментов, применяющихся в пластифицированных лаках и для крашения пластифицированных пластмасс. Пигмент должен быть особенно прочным к пластификаторам поливинилхлорида (в частности, к диоктилфталату), обладающим высокой растворяющей способностью. Отсутствие растворимости в еще более эффективных растворителях типа диметилформамида обычно не требуется. Пигментов, нерастворимых в диметилформамиде, очень мало, но тем не менее в некоторых случаях (акриловые ткани) они могут представлять практический интерес.

Другие предъявляемые к пигментам требования тесно связаны с отсутствием растворимости в органических средах. Пигменты, используемые для красок, как правило, должны быть прочны к повторному нанесению. Под последним подразумевается отсутствие диффузии пигмента из нижнего слоя в верхний слой пигмента другого цвета. Миграционная устойчивость пигментов важна также при крашении пластмасс и эластомеров. Под миграцией понимают диффузию диспергированного пигмента внутри окрашенного материала или из него в другой находящийся с ним в контакте материал. В случае некоторых пигментов для типографских красок на напечатанной поверхности появляются мелкие частицы красителя, которые пачкают руки. Такого рода дефекты краски (порошкование) весьма нежелательны. С этим явлением в некотором отношении связано бронзирование пигментов, которое объясняется изменением степени отражения света различными по оттенку участками печати в зависимости от угла зрения. Этот эффект иногда находят применение в практике, но чаще всего он нежелателен. Указанные недостатки красок можно откорректировать специальными поверхностными обработками или модифицированием используемого пигмента.

Пигменты для красок должны обладать высокой кроющей способностью (непрозрачностью). Обычно считают, что органические пигменты имеют значительно меньшую кроющую способность, чем неорганические. Это утверждение неверно, если сравнивать краски, содержащие одинаковые по массе части пигментов. Однако на практике вследствие значительно более высокой интенсивности цвета органические пигменты применяют в

меньших концентрациях. Обычно их используют в сочетании с белым пигментом, например двуокисью титана, который позволяет достичь необходимой непрозрачности краски. В некоторых случаях, наоборот, требуется некоторая прозрачность пигментов, например для типографских красок, особенно в трехцветной печати. Желаемой прозрачности органических пигментов часто можно достигнуть изменением условий их получения или введением резинатов.

Способность абсорбировать масла (в общем случае — растворители) — одно из важных качеств пигмента, которое определяет реологические свойства типографских и других красок. Обычно эта способность не должна быть очень выраженной, так как типографская краска на основе пигмента с высокой маслосемкостью может стать непригодной вследствие ее большой вязкости.

Стойкость к щелочи требуется только для тех пигментов, которые применяются для окрашивания извести, силикатов, цемента, мыла, оберток для щелочных продуктов. Стойкостью к щелочам должны обладать также пигменты для крашения вискозы в массе и текстильных материалов, подвергающихся воздействию щелочи.

Кислотостойкость необходима, если крашение пигментом проводят в кислой среде и в том случае, когда окрашенные изделия должны быть прочны к действию кислых паров.

Ни один пигмент не может одновременно обеспечить все перечисленные выше требования. В связи с этим синтезировано большое число пигментов, имеющих различное химическое строение и свойства.

ХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ

Традиционная классификация красителей, основанная на хромофорной теории, пригодна и для органических пигментов. Однако пигменты весьма неравномерно распределены по отдельным классам. Приемлемая классификация должна учитывать, что подавляющее число пигментов составляют азосоединения. Поэтому азопигменты целесообразно разбить на группы в зависимости от природы азосоставляющей, которая в значительной степени определяет цвет и прочность. С другой стороны, пигменты, различающиеся хромофорной частью, но имеющие сходные свойства (например, антрахиноновые и индигоидные), могут быть объединены в одну группу. Наконец, уместно упомянуть о новых классах пигментов, даже если их представители еще не нашли практического применения.

Ниже предлагается классификация пигментов, которая положена в основу обсуждения материала данной главы.

1. Ацетоацетарилидные азопигменты, главным образом ганза желтые и дисазокрасители — бензидиновые желтые. Этот класс, включающий большую часть желтых пигментов, является объектом обширных исследований.

2. Пиразолоновые азопигменты, главным образом дисазопроизводные, такие, как бензидиновый оранжевый и некоторые пиразолоновые красные.

3. β -Нафтольные азопигменты. К этому типу пигментов относятся одни из первых пигментов красного цвета, которые еще до настоящего времени имеют значительное практическое применение. Некоторые из них (типа Толуидинового красного) являются пигментными красителями, другие, например литоловые красные, — тонерами.

4. Азопигменты на основе 2-гидрокси-3-нафтольной кислоты — тонеры, среди которых преобладают рубиновые и каштановые. Сюда относятся такие тонеры, как Литоловый рубиновый и Перманентный красный 2В. Этот класс азопигментов развивается и в настоящее время.

5. Азопигменты на основе арилидов 2-гидрокси-3-нафтольной кислоты — обширный класс моноазо-(нафтоловые красные) и дисазопигментов, некоторые из них обладают высоким качеством. Пигменты этого класса интенсивно исследуются.

6. Азопигменты на основе нафтолсульфокислот, главным образом красные лаки. Этот ранее обширный класс пигментов в настоящее время имеет небольшое практическое значение.

7. Трифенилметановые пигменты и родственные соединения, включающие несколько лаков из кислотных или основных красителей (главным образом, тонеры Щелочного синего), а также тонеры на основе гетерополикислот. Большая часть пигментов имеет фиолетовый и синий цвет.

8. Фталоцианиновые пигменты, главным образом синие и зеленые. По тоннажу среди органических пигментов подобных оттенков они составляют одну четвертую часть.

9. Антрахиноновые, индигоидные и родственные им пигменты, главным образом «кубовые пигменты», т. е. специальные выпускные формы кубовых красителей, применяющиеся как пигменты. Представители этого класса имеют различные оттенки. В последнее время разработано несколько новых и очень прочных пигментов, например периленовые красные.

10. Хинакридоновые пигменты, большей частью красные и красно-фиолетовые, сравнительно недавно получившие практическое применение.

11. Диоксазиновые пигменты фиолетового цвета.

12. Азометиновые пигменты.

13. Флуорубиновые пигменты.

14. Нафтиндолизиндионовые пигменты.

Пигменты классов 12—14 представляют собой новейшие органические пигменты.

15. Пигменты различного строения, относящиеся к разным химическим классам и насчитывающие небольшое число представителей.

Предлагаемая классификация позволяет расположить пигменты с различной химической структурой (по крайней мере, классы 1—8) в порядке углубления их цвета. Классы 8—14 включают пигменты, которые благодаря их выдающейся прочности представляют большой интерес. Эти пигменты можно сравнить только с лучшими, более ранними азопигментами классов 1 и 5. Среди всех перечисленных органических пигментов широкое практическое применение нашли только пигменты класса 8.

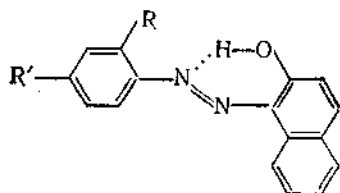
СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ

Связь между химическим строением и цветом пигментов такая же, как и у красителей [6, гл. VIII]. Однако оттенок пигмента зависит от физического состояния последнего, а его цвет в большей или меньшей степени определяется природой среды, в которой диспергирован пигмент. Кроме того, химическое строение пигмента влияет на его прочностные характеристики.

Несмотря на то, что рассмотрение теории цветности выходит за рамки данной главы, целесообразно обсудить связь между строением и свойствами пигментов.

Влияние природы азосоставляющей на цвет азопигментов нашло отражение в предложенной выше классификации. Желтые и оранжевые пигменты образуются на основе соединений, сочетающихся по реакционной способности метиленовой группе алифатической цепи (ацетоацетарилиды, класс 1) или неароматического гетероцикла (пиразолон, класс 2). Вместе с тем указанные азосоставляющие содержат ароматический остаток, необходимый для придания прочности.

Для получения других азопигментов (особенно красных, а также оранжевых и пурпурных) в качестве азосоставляющих применяют β -нафтол (класс 3) или его производные: 2-гидрокси-3-нафтойную кислоту (класс 4), 2-гидрокси-3-нафтариллиды (класс 5), 2-нафтолсульфокислоты (класс 6). Все эти азосоставляющие сочетаются в положение 1 нафталинового ядра. Наличие гидроксигрупп в молекуле пигмента, как правило, нежелательно, так как они придают ему некоторую растворимость в щелочной среде. Однако у пигментов классов 3—6 гидроксигруппы дезактивированы благодаря наличию водородной связи с атомом азота азогруппы:



I

Большое значение имеет размер молекулы. Достаточно высокая молекулярная масса необходима для того, чтобы пигмент не сублимировался, а также для снижения его растворимости. Молекулярная масса почти всех органических пигментов лежит в пределах от 300 до 1000, хотя существуют также некоторые макромолекулярные пигменты. Бензидиновые желтые (молекулярные массы около 600, а иногда выше 800) более прочны к растворителям и миграции, чем ганза желтые с молекулярными массами ниже 400. Азопигменты с более сложной структурой и молекулярной массой от 800 до 1000 обладают выдающимися прочностными характеристиками. Самую низкую молекулярную массу имеет Индиго ($M = 262$), который легко сублимируется, и пигмент Паракрасный ($M = 293$), обладающий низкой устойчивостью к растворителям. Введение в молекулу таких пигментов новых заместителей приводит к повышению прочности, несмотря на относительно низкую молекулярную массу. Так, Толуидиновый красный ($M = 307$), относящийся к той же группе, что и Паракрасный, заметно более прочен благодаря наличию заместителей. Хинакридон, молекулярная масса которого равна всего лишь 312, является одним из прочных пигментов. Это объясняется межмолекулярной ассоциацией благодаря образованию водородных связей. Хорошую прочность имеют самые «тяжелые» пигменты — полигалогенпроизводные фталоцианина ($M = 1100 \div 1300$). По свойствам к ним близок фталоцианин голубой с более низкой молекулярной массой (576). Выдающиеся свойства этих высококачественных пигментов объясняются скорее наличием порфиразинового макроцикла, а не тем, что они представляют собой металлические комплексы. Действительно, прочности безметалльного фталоцианина и его медного комплекса довольно близки.

За исключением фталоцианинов существует очень небольшое число металлических комплексов, которые являются практически интересными пигментами. Вместе с тем патентная литература по таким производным довольно обширна. Как правило, перевод азопигмента в металлический комплекс значительно повышает прочность к свету и растворителям. Это имеет место в случае Паракоричневого, медного комплекса Паракрасного, и особенно для Зеленого золотистого (С1 Пигмент зеленый 10) — никелевого комплекса желтого азокрасителя, который сам по себе никакого интереса не представляет. Вместе с тем металлизирование пигментов часто приводит к более тупым оттенкам.

Амидные группировки (карбоксамидные и сульфамидные) в общем сильно повышают прочность к свету и растворителям. Это объясняет повышенный интерес к пигментам классов 1 и 5, для синтеза которых в качестве азосоставляющих используют ариламида. Пигменты с высокой молекулярной массой получают взаимодействием аминокрасителей с производными карбоновых кислот. Такие азопигменты с усложненной структурой

содержат большое число амидных связей и обладают повышенной прочностью к свету и растворителям.

Для изменения оттенка и прочностных свойств в ароматические остатки молекулы вводят различные заместители, чаще всего атомы хлора или нитро-, метокси-, этокси- и метильную группы. Атомы хлора повышают прочность к свету и растворителям. Это наглядно видно на примере хлорированного Паракрасного, который значительно превосходит по свойствам исходный пигмент. Влияние атомов хлора использовано при синтезе новых пигментов на основе тетрахлоризоиндолинона. Такие пигменты имеют очень высокую прочность к повторному нанесению, миграции и свету, в то время как производные нехлорированного индолинона лишены этих качеств. Введение атомов хлора может приводить к гипсо- или батохромному изменению цвета. Хорошо известно, что хлорирование фталоцианинов изменяет оттенок пигментов от синего к зеленому.

Интересно отметить, что частичная замена атомов хлора в полигалогенпроизводных фталоцианина на бром приводит к желтовато-зеленым пигментам. За исключением этого примера, бромированные производные довольно редко применяются в практике. Некоторые из них относятся к кубовым, например дибромантрон, имеющий превосходную светопрочность.

Как правило, нитрогруппы оказывают большой батохромный эффект и увеличивают интенсивность пигмента. Однако введение таких групп может приводить к более тусклым оттенкам. Нитрогруппы почти всегда повышают миграционную устойчивость и прочность к растворителям, в то время как светопрочность может возрастать или падать.

Влияние заместителей на свойства пигментов зависит от их положения в молекуле. Например, в случае азопигментов более значительный батохромный эффект наблюдается, если нитрогруппа находится в *орто*- или *пара*-положении к аминогруппе диазосоставляющей, и много меньше, если она расположена в *мета*-положении. Аналогичным образом производные *m*-хлоранилина имеют более желтоватый оттенок, чем пигменты на основе *o*- и *l*-хлоранилинов.

Обычно присутствие одной метильной группы сопровождается незначительным углублением цвета и мало сказывается на прочностных свойствах. Более ощутимый эффект оказывают две метильные группы, находящиеся в *орто*- и *пара*-положениях. Практически важные пигменты, содержащие длинные алкильные цепи, довольно редки. Метокси- и особенно этоксигруппы приводят к очень сильному углублению цвета и в общем благоприятно влияют на светопрочность. Влияние этих остатков на устойчивость к растворителям различно и в определенных случаях снижает ее.

Сульфогруппы в молекулах тонеров и лаков обычно находятся в связанном состоянии в виде солей бария, кальция, марганца, реже стронция и свинца. Это обеспечивает нерастворимость пи-

гмента в большинстве органических растворителей и отсутствие сублимации даже в случае низкой молекулярной массы. Подобные пигменты обычно нерастворимы или очень слабо растворимы в воде. Однако они не прочны к щелочам. Иногда некоторые тонеры, представляющие собой натриевые соли, обладают достаточно низкой растворимостью в воде (например, тонер Лакового красного С). Оттенок пигмента зависит от металла, при этом натриевые соли желтее. Кальциевые и особенно марганцевые соли обладают более выраженным синим оттенком, чем бариевые. Сульфогруппа неблагоприятно влияет на светопрочность. Этот эффект сульфогруппы менее заметен в случае марганцевых солей, иногда обладающих очень хорошей светопрочностью, например тонер Перманентного красного 2В.

Аминогруппы содержат только лаки и тонеры из основных красителей, в которых аминокосточки необходимы для обеспечения яркости оттенка. Подобные пигменты чувствительны к кислотам и имеют низкую светопрочность. Даже лучшие в этом ряду фосфорномолибденовольфрамовые тонеры обладают умеренной прочностью к свету.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПИГМЕНТОВ НА ИХ ОТТЕНОК

Как уже сообщалось, цвет пигмента в окрашенной среде зависит не только от химической структуры, но и от его физического состояния и природы самой среды.

Во всех случаях диспергированный в среде пигмент находится в виде микрокристаллических частиц различного размера и степени агломерации, которые отражают и рассеивают падающий на них свет. Большую роль играет показатель преломления пигмента и поверхности его частиц. Оптические характеристики пигмента зависят также от характера среды, в которой он диспергирован. Если показатель преломления пигмента выше, чем у среды (наиболее часто встречающийся случай), то происходит частичное отражение света от поверхности пигмента. Чем выше различие между показателями преломления пигмента и среды, тем значительнее степень отражения и тем более будет непрозрачным пигмент.

Кроме того, кроющая и красящая способности пигмента зависят от формы и размера его частиц. Непрозрачность и интенсивность повышается по мере уменьшения размера частиц вследствие увеличения поверхности. Однако делается предположение, что эта тенденция может стать обратной при размере частиц меньше, чем длина волны света [7].

Все эти факторы в большей или меньшей степени влияют на характер поглощения света пигментом и приводят к изменению его спектральных характеристик. Оттенок, яркость, кроющая

способность и интенсивность могут значительно изменяться в соответствии с размером пигментных частиц и природой окрашиваемого материала.

С другой стороны, для органических пигментов довольно часто наблюдается явление полиморфизма. Разные кристаллические формы химически идентичных пигментов очень сильно различаются оттенками. Это связано с разными значениями коэффициентов преломления микрокристаллов пигмента. Форма кристаллов и степень кристалличности могут влиять и на другие свойства пигмента, особенно на светопрочность. Во многих случаях среди различных кристаллических форм устойчивыми могут быть только некоторые и лишь одна — представлять интерес оттенком и свойствами.

В практике применяются различные полиморфные формы пигментов. Например, для фталоцианина голубого известны красновато-синяя α -форма и зеленовато-синяя β -форма. Линейный транс-хинакридон выпускается в виде красновато-фиолетовой β - и красной γ -форм.

Влияние физической структуры на оттенок иногда значительно выше, чем батохромное изменение цвета при введении дополнительных заместителей в молекулу пигмента. Это довольно часто объясняет несостоятельность предсказаний изменения спектральных характеристик под влиянием новых заместителей. На самом деле попытки модифицировать пигмент путем введения батохромного заместителя иногда приводят к обратному эффекту — гипсохромному изменению цвета. Это явление объясняется одновременным изменением кристаллической структуры. Характерные примеры были получены для диоксазиновых и азопигментов [8].

Вышеупомянутые различия в оттенках тонеров, представляющих собой металлические соли одного и того же кислотного красителя, также вызваны различием физического состояния пигментов. Это подтверждается тем, что пиридиновые растворы всех солей Литолевого красного имеют одинаковые электронные спектры поглощения [9].

ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ

Так как физическая структура пигментов зависит от условия их получения, легко понять, что при производстве пигментов требуется точное выполнение технологического режима. Только в этом случае можно получить пигмент с заданным оттенком и свойствами.

Жесткие условия предъявляются уже к чистоте промежуточных продуктов. Например, если при получении азопигмента исходная диазосоставляющая содержит незначительные примеси другого амина, то побочно образующийся краситель будет загрязнять целевой пигмент, изменяя его свойства и цветовой оттенок.

В других случаях возможно образование нерастворимых и бесцветных побочных продуктов, которые могут повлиять на технологические свойства пигмента или играть роль наполнителей, снижающих красящую способность. Удаление таких примесей из готового пигмента часто представляет собой трудоемкую задачу. Например, в определенных случаях очистку можно осуществить обработкой органическими растворителями. Однако такие сами по себе дорогостоящие способы могут вызвать также неблагоприятное изменение физической структуры пигмента.

В зависимости от условий получения один и тот же пигмент заданной чистоты и индивидуальной химической структуры может дать различные оттенки. Типичным примером является Толуидиновый красный (С1 Пигмент красный 3), который выпускался под большим числом фабричных марок от желтовато-алого до синекрасного цветов. Отличие выпускных форм не является следствием полиморфизма, так как все они относятся к одной и той же кристаллической разновидности. Разные марки различаются размером пигментных частиц и степенью их агрегации. Самые мелкие частицы имеют более желтоватый оттенок и более высокую интенсивность. Подобное явление объясняется различными условиями проведения процесса азосочетания диазотированного м-нитро-*p*-толуидина с β -нафтолом. Образование той или иной разновидности пигмента зависит от концентрации исходных растворов диазо- и азосоставляющей, температуры, рН и скорости азосочетания, от присутствия поверхностно-активного вещества (его количества и природы), окончательного нагревания реакционной смеси после азосочетания. Влияние этих факторов в большей или меньшей степени прослеживается при производстве всех азопигментов и делает необходимым точное соблюдение рецептуры.

Очевидно, что соблюдение технологических норм требуется и при производстве пигментов других классов. Условия получения таких пигментов часто могут быть более сложными, чем в случае азопроизводных, так как красители нередко образуются в форме, непригодной для их использования в качестве пигментов. Они должны подвергаться пигментированию, которое обычно включает кислотное пастирование или солевой размол. При кислотном пастировании пигмент растворяют в концентрированной серной кислоте и затем осаждают водой. Солевой размол предусматривает размол красителя на шаровой мельнице в присутствии неорганической водорастворимой соли, которая впоследствии удаляется промывкой водой. В некоторых случаях размол осуществляют в присутствии органического растворителя или проводят обработку пигмента горячей органической жидкостью. Если пигмент обладает полиморфными свойствами, то способ пигментирования имеет решающее значение для получения определенной кристаллической структуры.

При получении пигментов часто применяют диспергирующие агенты анионного или неионного характера, реже катионной природы. Использование таких агентов, особенно при синтезе азопигментов, позволяет получить тонкую дисперсию исходной трудно-растворимой азокомпоненты. Поверхностно-активные вещества также играют важную роль в образовании тонких частиц пигмента. Однако их следует применять с осторожностью [10]. Поверхностно-активные вещества довольно трудно удалить промывкой. Они сильно адсорбируются на пигменте и тем самым могут изменять его технологические свойства. Органические пигменты обычно обладают гидрофобным характером. Адсорбированное поверхностно-активное вещество может сделать его гидрофильным. Иногда такое изменение свойств используется на практике, но чаще всего оно нежелательно. С другой стороны, присутствие поверхностно-активного вещества, даже неионного характера, приводит к нежелательному изменению диэлектрических свойств изолятора, который окрашен пигментом, содержащим это вещество.

Иногда синтез пигментов осуществляют в присутствии резината натрия, который выступает в качестве поверхностно-активного вещества. Однако чаще всего эту соль превращают в нерастворимый металлосодержащий резинат, вводимый в пигмент. Это благоприятно влияет на свойства пигмента. Первыми пигментами, содержащими резинаты, были литолевые красные и литолевые рубиновые, которые получали совместным осаждением тонера и резината одним и тем же металлом. Преимущества такой операции заключаются в придании пигменту мягкой текстуры, одновременном повышении яркости и прозрачности пигмента, а также снижении его бронзирования. Резинаты не являются наполнителями, так как часто в их присутствии наблюдается не уменьшение, а повышение красящей способности пигмента (по крайней мере, до определенной концентрации резината). В настоящее время введение резинатов широко применяется в практике не только для пигментов-тонеров, но и для пигментных красителей, например Толуидинового красного и хинокридонов. Вместо канифоли часто используют ее модифицированные производные (особенно гидрогенизированные канифоли). Иногда применяют и другие натуральные или синтетические смолы. В 1959 г. получен патент на применение резинатов некоторых металлов, например циркония, придающих глянец поверхности пигментов для типографских красок (люксияновые пигменты) [11]. Это свойство особенно полезно для пигментов, имеющих тенденцию к «порошкованию» (см. стр. 237).

В большинстве случаев производство пигмента завершается водной обработкой. Если пигмент поставляется потребителю в виде порошка, то для сохранения необходимой физической структуры проводят суспендирование пигмента в воде. Затем суспен-

зию отфильтровывают, пигмент промывают, сушат и подвергают размолу. Тем не менее следует принимать во внимание, что в этих операциях возможно изменение физической структуры пигмента. Поэтому для очистки пигмента его отмывают от всех растворимых примесей, присутствующих в маточном растворе, особенно от минеральных солей, которые при сушке могут способствовать склеиванию частиц.

Чаще всего сушку пигмента проводят либо в циркуляционной сушилке теплым воздухом, либо под вакуумом. Необходимо контролировать температуру сушки, которая обычно не должна превышать 65—70 °С, несмотря на то, что пигмент может быть устойчив при более высоких температурах. Некоторые пигменты требуют очень тщательного контроля температуры сушки. Это необходимо, чтобы они приобрели окончательный оттенок и обладали нужными свойствами. Применение распылительных сушилок позволяет автоматизировать процесс. За исключением последнего случая, высушенный пигмент получается в виде более или менее легко измельчающихся кусков, которые подвергаются дроблению на дезинтеграторах; при этом измельчать куски пигмента необходимо как можно тщательнее. Это относительно легко удается в случае пигментов с мягкой и значительно затруднено для пигментов с жесткой текстурой. В любом варианте частицы пигмента в большей или меньшей степени агломерированы и содержат воздух.

Как правило, после сушки и размолы пигмент частично теряет красящую способность. Для того чтобы преодолеть этот недостаток, пигменты иногда поставляют потребителю в форме водной пасты (промытый и, если необходимо, разбавленный осадок с фильтр-пресса). Однако такие пасты неудобны для использования, они способны расслаиваться при хранении и образовывать корку при подсыхании в негерметичных контейнерах. Наилучший способ, позволяющий избежать потери красящей способности пигмента, заключается в переводе последнего непосредственно из водной фазы в органический растворитель, в котором будет применяться пигмент. Такой метод, называемый процессом смывки (флашинг-процесс), широко используется в случае пигментов для типографских красок. Он включает смешение влажного фильтр-прессного осадка пигмента в смесительной ванне с масляным растворителем, например литографской олифой. В результате пигмент переходит в органическую фазу, а водный слой отделяется. Рассматриваемый метод позволяет сохранить первоначальную тонины пигментных частиц. Обычно обработанный таким образом пигмент имеет в типографских красках значительно более высокую красящую способность, чем высушенный и размолотый.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ПИГМЕНТОВ

За последнее двадцатилетие мировое производство пигментов значительно возросло и удовлетворяет растущие потребности в этих продуктах. В США, единственной стране мира, приводящей точные статистические данные, в настоящее время выпускается около 22700 т пигментов и 90800 т красителей в год. При этом следует подчеркнуть, что производимые красители содержат значительно большую долю разбавителей, чем пигменты, которые часто наполнители вообще не содержат.

В результате усовершенствования методов применения потребность в пигментах значительно возрастает, в то время как использование лаков и тонеров с наполнителями постепенно сокращается. Тарифная комиссия США в число тонеров включает все органические пигменты, за исключением лаков. Вплоть до 1960 г. в статистике по красителям приводились данные по выпуску полных тонов и тонеров с наполнителем. Так как этот тип пигментов теряет практическое значение, статистические данные, начиная с 1961 г., касаются только общего производства тонеров.

Ниже представлено соотношение различных категорий пигментов, производимых в США (в %):

	1951 г.	1954 г.	1957 г.	1960 г.	1966 г.
Полные тона	52,7	67,2	73,5	75,7	—
Тонеры с наполнителем	25,8	19,5	14,6	13,8	—
Тонеры (общее количество)	78,5	86,7	88,1	89,5	91,2
Лаки	21,5	13,3	11,9	10,5	8,8

Как видно из приведенных данных, за период с 1951 по 1957 г. доля лаков и тонеров с наполнителем сильно снизилась. В дальнейшем уменьшение выпуска этих красителей происходит не так резко, однако доля лаков в 1966 г. упала ниже 9%. Половина продукции лаков приходится на лак Павлиний синий (С1 Пигмент синий 24), а на четыре красных лака — одна четвертая часть от всего выпуска. Малый спрос на другие лаки можно объяснить не только их относительно низкой красящей способностью, но и неудовлетворительной прочностью.

В течение последних 20 лет устаревшие лаки с неорганическим субстратом были заменены на новые лаки с органическим субстратом. Например, флуоресцентные пигменты состоят из синтетической смолы (субстрат) и флуоресцентного красителя (Родамина, Тиофлавина или Бриллиантового сульфофлавина). К такому типу пигментов относятся Дей-Гло (Switzer), Флуолек (Fran), Хи-Виз (Lawter), Люмигрефик (IMP) и Вельве-Гло (Radiant).

За этот же период произошли важные изменения в природе пигментов и их количестве. В настоящее время США выпускают органические пигменты различных цветовых оттенков, соотноше-

ния которых по цветовым оттенкам представлены ниже (в % от общего количества пигментов):

Желтые	15,5	Синие	25
Оранжевые	2	Зеленые	11
Красные	43	Коричневые	0,5
Фиолетовые	2,5	Черные	0,5

Доля синих и зеленых пигментов возросла благодаря широкому внедрению фталоцианинов, на которые теперь приходится одна четверть общего тоннажа органических пигментов. Желтые, включающие в основном ацетоацетариллидные азопигменты (среди которых бензидиновые желтые), получили большее значение, чем желтые пигменты типа Ганза. Красные пигменты всегда преобладали над пигментами других оттенков. Половина из них относится еще к азопигментам на основе β -нафтола. Количественно производство красных азопигментов не снижается. Одну четвертую часть их составляют азопроизводные на основе 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты, производство которых возрастает.

Произошла замена многих устаревших пигментов на новые. Численность органических пигментов остается по-прежнему довольно значительной — около 370 наименований; при этом три пятых приходится на азопроизводные. Самую многочисленную группу представляют красные пигменты — около 180. Это число может показаться большим, однако продукты различаются по оттенку, свойствам и стоимости. Таким образом, имеется возможность выбора пигмента, подходящего для каждого конкретного случая. Как сказал Зальцман: «Выбор красителя потребителем — это всегда компромисс между желаемыми свойствами и стоимостью, между ценой и цветом. Число пигментов, пригодных для крашения всех материалов, чрезвычайно мало, и еще меньше их имеет сходную цену» [12].

Исключение составляют фталоцианины — универсальные пигменты с доступной стоимостью. Из изложенного понятно, почему старые пигменты еще не потеряли практического значения. Особый интерес среди них представляют желтые и красные, которые обеспечивают достаточную прочность выкрасок и дешевы.

Тем не менее практика требует создания новых высококачественных пигментов, способных удовлетворить повышенные требования. Необходимые исследования предпринимаются в следующих направлениях: 1) в области уже известных классов — азопроизводных арилидов 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты и ацетоацетариллидов; кубовых красителей, диоксазинов; 2) в области уже известных, но не получивших практического применения красящих веществ — хинокридонов, флуорубинов; 3) в области совершенно новых красящих веществ — производных

нафтндолизиндионов и азометринов на основе изоиндолина и родственных соединений.

В настоящее время известны универсальные пигменты всех оттенков, использование которых, однако, ограничено их высокой стоимостью. С другой стороны, предприняты попытки улучшения качества классических пигментов, которые бы удовлетворяли требованиям по чистоте оттенка, красящей способности, дисперсности и легкости диспергирования. Появились новые выпускные формы старых пигментов. Основные пигменты, производимые промышленностью, имеют различные наименования, отражающие специальные области их применения.

Резина — первый материал, для которого была создана серия специальных пигментов под названием резиновый Вулкан (FH, G), Вулканозин (BASF), Вулканофикс (Frap), Вулкафор (ICI), Вулкол (Аспа), Иргафор (Gu) и др. Эти пигменты выпускаются в виде порошка или пасты на синтетическом эластомере, жирном растворителе; в форме высококонцентрированной дисперсии пигмента в резине или эластомере, которую получают коагуляцией латексной суспензии пигмента.

К пигментам для пластмасс относятся Иргпласт (Gu), Полимон (ICI), Пластикон (SW), Пластоль (POI) и Полимо (ККК). Наименования основных пигментов для поливинилхлорида имеют индексы PV, PVC. Эти пигменты известны также под названием Винилопласт (S) и Винамон (ICI). Некоторые пигменты для поливинилхлорида выпускаются в виде гранул из винилового полимера или сополимера под названием Винил дисп., Эвинил (BASF), Микролит (Ciba) и Винолур (HAR).

Существует общая тенденция поставки потребителю пигментов, предварительно диспергированных в небольшом количестве материала, для крашения которого они предназначены, или в растворителе, смешиваемом с этим материалом. Часто выпускную форму пигментов получают методом извлечения пигмента органической средой. Некоторые производители пигментов в Америке выпускают такие формы, используя растворители для типографской краски. Однако извлечение пигмента органической фазой из водной суспензии часто проводится и самими потребителями из поставляемого им фильтр-прессного осадка. К другому типу выпускных форм относится нитроцеллюлозная крошка, содержащая диспергированный пигмент, которая применяется для окраски лаков. Впервые такая форма пигментов была выпущена фирмой BASF под названием красок Энце. Композиции пигментов имеют ряд преимуществ: они просты в обращении; тонкая дисперсия пигмента в этих продуктах обеспечивает максимальную красящую способность.

Если пигмент выпускается в виде порошка, его обычно прессуют в гранулы. Ряд пигментов производят в настоящее время именно в такой форме.

Для многих целей пигменты выпускают в виде паст или жидкостей. Такие специальные составы предназначены для текстильной печати и плюсования. Сюда относятся следующие фабричные марки пигментов: Акрамин (FBy), Аридай, Аквапринт (IC), Бедафин (ICI), Гелизарин (BASF), Хильтон (HD), Имперон (FH), Импринт (IMP), Неопралак (Frap), Оремазин (Ciba), Принтофикс (S), Пиратекс (MM), Раудай (DIC), Шердай (SW), Тинолит (Gu) и др.

Составы, применяемые для крашения вискозы в массе, представляют более или менее жидкие пасты и содержат тонкодиспергированный пигмент и поверхностно-активное вещество. Они выпускаются под наименованиями: Целлоид (Frap), Гелиофил (FBy), Микрозоль (Ciba), Микрофил (Аспа), Монолит V (ICI), Новофил (FH), Спин (G), Тинофил (Gu), Виско (DIC), Вискофил (S). Тонина пигментов и устойчивость их дисперсий имеют огромное значение в процессах крашения в массе всех искусственных и синтетических волокон. За последние годы опубликовано большое число патентов по улучшению таких процессов на основе применения специальных диспергирующих агентов [13].

Если крашение, например бумаги, проводят в водной среде, то пигменту придают гидрофильные свойства добавлением к нему большого количества поверхностно-активных веществ. Наименования порошковых композиций такого рода имеют отличительный индекс WD (воднодисперсионные). Сюда же относятся Пигмозоль (BASF) и Солюпод (Frap). Аналогичные продукты выпускают для пигментации латексов: Вулканозоль (BASF), Латексол (Frap), Вулкатекс (ICI). В настоящее время наметилась тенденция использовать водные предисперсионные составы, аналогичные композициям для вискозы, имеющие ряд преимуществ по сравнению с порошками. Эти составы включают жидкие пасты, применяющиеся для бумаги и эмульсионных красок: Аккосперс (CCC), Артилен (S), Коланил (FH), Имперс, Суперимперс (IMP), Иргалит SPV, CPV (Gu), Пергантин (Ciba), Солюнат, Ультрапат (Frap).

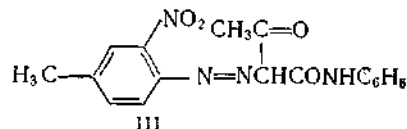
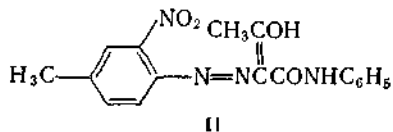
В производстве других красок и типографских чернил существует большая потребность в легкоперемалываемых и быстро диспергирующихся пигментах. По этому вопросу недавно опубликовано 14 патентов, в которых предложено применять олеиновую кислоту и ее натриевую соль [14], нерастворимый аминорезинат [15], октадецилпропилендиамин [16] и другие амины [17], смолообразные амины [18]. Недавно разработаны специальные предварительно диспергированные пигменты для типографских чернил и красок под товарными названиями Иргалит PR (Gu), Лютетия ST (Frap), Монолит EDI, EDP (ICI).

СТРОЕНИЕ, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

АЦЕТОАЦЕТАРИЛИДНЫЕ АЗОПИГМЕНТЫ

Этот класс включает пигменты от зеленовато-желтого до оранжевого цветов [19]. Первым представителем, получившим практическое применение, был Ганза желтый G (*m*-нитро-*n*-толуидин → ацетоацетанилид). Он описан в 1909 г.

Сочетание ацетоацетариллидов с солями диазония происходит по реакционноспособной метиленовой группе алифатической цепи, активированной двумя карбонильными группами. Так как ацетоацетариллиды сочетаются в енольной форме, строение азосоединений обычно изображают формулой II (см. Colour Index), но иногда и в кетонной форме (III). Азогидразонная таутомерия обсуждена в [5, гл. VI]



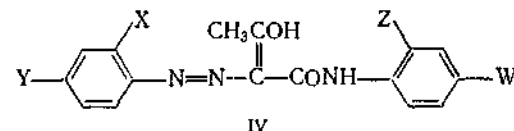
Рассматриваемая серия включает большое число моноазопигментов, известных под общим названием ганза желтые, несмотря на то что в Германии это наименование также приписано пигментам других химических классов.

К ацетоацетариллидным пигментам относятся симметричные дисазосоединения. Одни из них получают сочетанием 2 моль диазотированного амина с бифункциональным ацетоацетариллидом, другие — сочетанием тетразотированного диамина с 1 моль ацетоацетариллида. Более важные пигменты относятся ко второму типу и синтезируются из 3,3'-дихлорбензидина. Они получили название бензидиновых желтых.

Все эти пигменты получают обычными способами [6, гл. XII]. Несмотря на то, что азосочетанию ацетоацетариллидов благоприятствует щелочная среда, почти во всех случаях реакцию необходимо проводить либо в почти нейтральной среде в присутствии мела, либо в кислой, используя буферные растворы ацетата или формиата натрия. Это необходимо для получения пигмента с хорошими свойствами. Чаще всего азосочетание осуществляют путем введения раствора соли диазония в суспензию арилида, которую предварительно получают переосаждением арилида из щелочного раствора при подкислении. Переосаждение иногда проводят в присутствии поверхностно-активного вещества. Полученный таким методом азокраситель может быть сразу использован в качестве пигмента без каких-либо дальнейших обработок. Иногда реакцию смесь после окончания азосочетания полезно нагреть при определенной температуре и pH.

Ганза желтые

Ганза желтые имеют общую формулу IV, в которой X или Y — нитрогруппа:



Большую часть этих пигментов синтезируют на основе диазотированных *o*-нитроанилинов. Ниже приведены характерные представители этого ряда пигментов, их названия и номера по Colour Index:

		X	Y	Z	W
Желтый	1 (11 680)	NO ₂	CH ₃	H	H
	2 (11 730)	NO ₂	Cl	CH ₃	CH ₃
	3 (11 710)	NO ₂	Cl	Cl	H
	4 (11 660)	H	NO ₂	H	H
	5 (11 665)	NO ₂	H	H	H
	6 (11 670)	NO ₂	Cl	H	H
	9 (11 720)	NO ₂	CH ₃	CH ₃	H
	65 (11 740)	NO ₂	OCH ₃	OCH ₃	H
	74 (11 741)	OCH ₃	NO ₂	OCH ₃	H
Оранжевый	1 (11 725)	NO ₂	OCH ₃	CH ₃	H

Товарные наименования пигментов рассматриваемой серии: Ганза (FH и другие), Фанхон (HAR), Графтол (S), Иргалит (Gy), Литозоль (DuP), Лютеция (Frap), Монолит (ICI), Перманса (SW) и др.

Наиболее интересный пигмент этого ряда — Ганза желтый G (Cl Пигмент желтый 1). Его часто называют Ганза желтым или Толуидиновым желтым. На втором месте по важности — Пигмент желтый 3, обладающий выраженным зеленоватым оттенком (первоначальное его название Ганза желтый 10G). Наиболее красноватым оттенком обладает Пигмент оранжевый 1, иногда называемый Ганза оранжевый. Раньше он был известен как Ганза желтый 3R.

Еще недавно в практике использовались классические ганза желтые, которые включали первые десять наименований, представленные выше, а также несколько смесевых пигментов, получаемых сочетанием одной соли диазония со смесью двух арилидов или, чаще всего, сочетанием смеси двух солей диазония с одним арилидом. Оттенок, прозрачность и способность абсорбировать масла таких смесевых пигментов сильно отличаются от свойств смеси двух отдельно синтезированных и смешанных в равных пропорциях пигментов. Более известны пигменты, полученные сочетанием смеси диазотированных 3-нитро-4-аминотолуола и

3-нитро-4-аминоанизола с ацтоацетанилидом (Монолитовый прочный желтый 2RS и различные марки пигментов США под названием Ганза желтый M).

Классические ганза желтые имеют превосходную прочность к свету, воде, льняному маслу, кислотам и щелочам. Однако они малостойки при температурах выше 150 °С, не устойчивы к большинству растворителей и мигрируют в резине и пластмассах. Ганза желтые применяются в красках и типографских чернилах. Однако для типографских чернил все больше и больше используют бензидиновые желтые. Хотя они и менее прочны к свету, их красящая способность по крайней мере в два раза выше. В настоящее время красящая способность некоторых классических ганза желтых увеличена благодаря усовершенствованию технологии их производства. Проводятся дальнейшие исследования по повышению качества этих пигментов.

Пигмент желтый 3 обладает довольно низкой красящей способностью. Лучшие по свойствам зеленовато-желтые пигменты были получены на основе диазотированного 4-хлор-2-нитроанилина. Так, в 1960 г. фирма FH выпустила Ганза желтый 8G (CI Пигмент желтый 82), для синтеза которого в качестве азосоставляющей используют 6-хлор-2-ацтоацетамидотолуол. Через некоторое время был получен Ганза ярко-желтый 10GX на основе азосоставляющей — 5-хлор-2-ацтоацетамидотолуола [20]. В 1961 и 1962 гг. описаны подобные по строению азопигменты, для которых азосоставляющими являются 4-хлор-3-ацтоацетамидоацетофенон или изобутирофенон [21]. При применении в качестве азосоставляющих ацтоацетильных производных *o*-анизидина и *p*-фетидина получены некоторые пигменты с менее выраженным зеленоватым оттенком и высокой красящей способностью [22].

Очень интересная диазосоставляющая — 5-нитро-2-аминоанизол. Ганза желтые на его основе имеют почти такую же красящую способность, что и бензидиновые желтые. Первый пигмент такого типа — Пигмент желтый 74 — был описан в патенте [23] в 1959 г. Он известен под названиями Даламаровый желтый (DuP), Бриллиантовый Ганза желтый 5GX (FH). Запатентованы аналогичные пигменты на основе ацтоацетильных производных *o*-хлоранилина [24], 5-хлор-2-аминотолуола [25], 5-хлор-2-аминоанизола [26], *n*-аминобензамида [27], 4-хлор-2,5-диметоксианилина [28], 4-циано-2,5-диметоксианилина [29], α -нафтиламина [30]. 4-Хлор-2,5-диметоксиацтоацетанилид реагирует с диазотированным *n*-нитроанилином с образованием золотисто-желтого пигмента (CI Пигмент желтый 70) [31], который применяется для крашения вискозного шелка в массе.

Предпринимались неоднократные попытки получить устойчивые к растворителям пигменты для пластических масс желтого и оранжевого оттенка типа ганза пигментов. Это было достигнуто путем утяжеления молекул пигмента введением дополнительных

амидных групп. В 1958 г. опубликован патент [32] на серию азопигментов, в которых диазосоставляющей является 2-нитро-4-ацетамидоанилин, а азосоставляющей — ацтоацетилированные основания Прочного синего или Прочного фиолетового (CI Азодные диазокомпоненты 20, 24, 41, 43). В 1961 г. взят патент [33] на применение ацтоацетамидобензимидазолинонов в качестве азосоставляющих. К этому типу пигментов относится PV Коричневый HFGG (FH).

Другие моноазопигменты

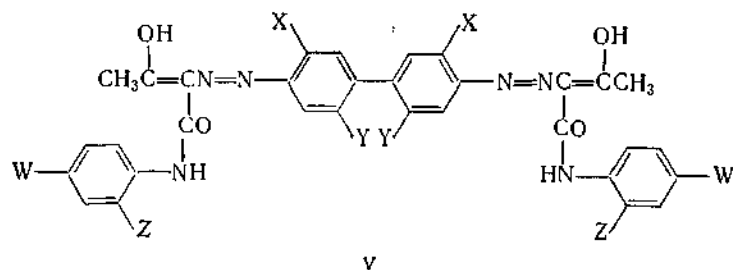
Ацтоацетариллидные моноазопигменты, не содержащие нитрогруппы в диазосоставляющей, в отличие от ганза желтых, как правило, имеют зеленоватый оттенок, низкую красящую способность и прочность. Их прочностные характеристики возрастают при введении атомов галогена. Красящая способность увеличивается при введении батохромных групп. Однако в настоящее время в практике применяется довольно небольшое число моноазопигментов такого типа. В двух из них диазосоставляющей служит 5-хлор-2-аминотолуол, а азосоставляющей — либо ацтоацетил- α -нафтиламид (CI Пигмент желтый 25), либо 4-хлор-2,5-дизтоксиацтоацетанилид (CI Пигмент желтый 49). Пигмент желтый 49 применяется для крашения искусственного шелка в массе, а также бумаги, используемой в производстве слоистых пластиков. В 1959 г. опубликован патент [34], содержащий некоторые ацтоацетариллидные азопигменты, в которых диазосоставляющей является 6- или 7-амино-2-гидрокси-4-метилхинолин. К этой серии пигментов принадлежит Монолитовый прочный желтый 6GS.

Перманентный желтый FGL (FH), синтезированный в 1960 г. на основе азокмпоненты 44 (CI) и диазотированного 2,5-диметоксисульфанилидида [35], обладает хорошей красящей способностью и прочностью. Описаны другие пигменты этого типа, в которых диазосоставляющей служат сульфонамид [36] или сульфон [37]. Опубликован также патент [38] на применение карбоксиамидов. Подобные моноазопигменты иногда имеют хорошую прочность к повторному нанесению и миграционную устойчивость.

Таковыми же свойствами обладают некоторые бариевые соли ацтоацетариллидных азокрасителей на основе сульфированных диазосоставляющих. Они имеют более низкую красящую способность, но рекомендованы для крашения поливинилхлорида. Некоторые пигменты этого типа были известны еще в 1913 г. [39], однако практическое значение они приобрели только спустя сорок лет. Чаще всего их синтез осуществляется, исходя из *o*-нитроанилин-*n*-сульфокислоты. Примерами могут служить Пигменты желтые 61 и 62 (CI), Графтоловые желтые 3GL и RL, Иргапластовые желтые GL и RL. В патентах [40] описаны также другие производные 2-амино-4-хлор-5-метилбензолсульфокислоты, например Пигменты желтые 85 и 86 (CI), Графтоловые 3GLN и GRL [41].

Бензидиновые желтые

Сочетание тетразотированных бензидинов (1 моль) с ацетоацетарилидами (2 моль) приводит к образованию дисазопигментов, известных под названием бензидиновых желтых. Незамещенный бензидин не применяется. Чаще всего используют 3,3'-дихлорбензидин, реже *o*-толидин или *o*-дианизидин. Из последних двух дисазосоставляющих образуются не желтые, а оранжевые пигменты



V

Классические бензидиновые пигменты, имеющие общую формулу V, их названия и номера по Colour Index представлены ниже:

		X	Y	Z	W
Желтый	12 (21 090)	Cl	H	H	H
	13 (21 100)	Cl	H	CH ₃	CH ₃
	14 (21 095)	Cl	H	CH ₃	H
	15 (21 220)	OCH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃
	17 (21 105)	Cl	H	OCH ₃	H
Оранжевый	55 (21 096)	Cl	H	H	CH ₃
	14 (21 165)	OCH ₃	H	CH ₃	CH ₃
	15 (21 130)	CH ₃	H	H	H
	16 (21 160)	OCH ₃	H	H	H

Несмотря на то, что бензидиновые пигменты были известны еще в 1911 г. [42], производство их началось только 25 лет спустя. Они выпускались фирмой IG как пигменты для резины под названием вулканные прочные желтые и оранжевые. Сюда относились пигменты Желтые 13, 14, 15 и Оранжевый 14. По сравнению с ганза желтыми бензидиновые пигменты более устойчивы к растворителям, миграционноустойчивы в резине и более стойки при температуре вулканизации. Но они менее прочны к свету. Один из лучших в этой серии — Пигмент желтый 13 (Перманентный желтый GR). Он был единственным пигментом, предложенным для красок и типографских чернил.

Простейший Пигмент желтый 12 — производное ацетоацетанилида — не входит в ассортимент вулканных пигментов, рекомендованных для крашения резины, из-за низкой миграционной устойчивости. Он имеет менее красноватый оттенок, чем Пигмент желтый 13, и в настоящее время является наиболее важным благодаря оттенку, большой красящей способности, яркости, легкости полу-

чения выпускной формы и относительной дешевизне. Фактически указанные свойства удовлетворяют требованиям современных методов печати как в литографии, так и в гелиографии. Пигмент желтый 12 часто называют «Бензидиновый желтый ААА» (от ключевых букв слова ацетоацетанилид). Этот пигмент, производство которого ежегодно возрастает, занимает третье место среди органических пигментов после Фталоцианина голубого и Фталоцианина зеленого. Значительно растет и выпуск других бензидиновых желтых, производство которых в США в четыре раза превышает производство ганза желтых. Бензидиновые и ганза желтые вместе взятые составляют 95% от общего выпуска всех желтых органических пигментов.

На втором месте после Пигмента желтого 12 по важности находится Пигмент желтый 14, известный как Бензидиновый желтый ААОТ (ацетоацет-*o*-толидид). Он имеет слабо-зеленоватый оттенок и меньшую светопрочность, чем Пигмент желтый 12. Пигмент желтый 17, называемый Бензидиновым желтым ААОА (ацетоацет-*o*-анизидид), обладает еще более выраженным зеленоватым оттенком и более низкой прочностью.

Среди оранжевых пигментов бензидинового ряда единственным практически важным представителем является Пигмент оранжевый 16. Его обычно называют Дианизидиновый оранжевый (название Бензидиновый оранжевый относят к азолигменту пиразолонового ряда, см. стр. 312).

Представленные пигменты, помимо их использования для типографских чернил и резины, широко применяются в пигментной печати и иногда для крашения пластмасс. Однако большая часть из них непригодна для поливинилхлорида из-за способности к миграции. Неудовлетворительная светопрочность пигментов значительно ограничивает их сферу применения. Наконец, зеленовато-желтая область спектра этих пигментов довольно узка, а более зеленый по оттенку Пигмент желтый 15 имеет слишком высокую стоимость.

Были предприняты исследования по синтезу новых устойчивых к растворителям, немигрирующих и более светопрочных бензидиновых пигментов. Из них наиболее интересен запатентованный в 1952 г. [43] Перманентный желтый HR, получающийся из 4-хлор-2,5-диметоксиацетоацетанилида. Описаны пигменты, в которых в качестве азосоставляющей используются не хлор-, а фтор- и бромпроизводные [44], а также 4-галоген-2-метил-5-метоксиацетоацетанилид [45] или 2-ацетоацетамидобензотиазолы [46].

Присутствие нитрогрупп в молекуле пигмента приводит к значительному увеличению миграционной устойчивости в поливинилхлориде. В пигментах, описанных в 1961 г. в патенте [47], один из заместителей Z или W в формуле V является нитрогруппой, а другие — Cl, CH₃ или OCH₃. В 1961 и 1962 гг. описаны дисазопигменты на основе *o*-динитробензидина [48]. Введение ациламино-вых остатков в азосоставляющую благоприятствует повышению

устойчивости к растворителям. В патентах [49] описаны такого рода пигменты оранжевого и желтого цветов.

Разработано много зеленовато-желтых пигментов на основе тетрагалогенбензидинов. Один из них, Перманентный желтый НЮОГ [50] является производным 2,5,2',5'-тетрахлор-4,4'-диаминодифенила, см. также [51]. Зеленатовато- и красновато-желтые азопигменты из 3,5,3',5'-тетрагалогенбензидинов описаны в патентах [52, 53].

Небензидиновые дисазопигменты

Некоторые интересные пигменты могут быть получены путем сочетания ацетоацетариллидов с тетразотированными диаминами небензидинового ряда, например с 1,5-диаминоантрахином [54], 4,4'-дихлор-3,3'-диаминобензилом или соответствующим гидробензонном и дибензилом [55]. Весьма вероятно, что Иргалитовый прочный желтый 6GLT относится к пигментам этой серии. В патенте [56] описан яркий желтый пигмент для вязкого шелка из 2, 5, 2', 5'-тетрахлор-4,4'-диаминодифенилмочевины и Азокомпоненты 44 (CI). Желтые пигменты получают на основе сложных диаминов, например *N,N'*-бис(4-амино-2-хлорфенил)терефталамида и 1,4-ксилиленбис(3-амино-4-метоксифенилсульфона) [57], а также бис-1,4-(3'-амино-4'-хлорбензоил)бензола [58]. Желтый дисазопигмент из 3,7-диаминодифенилдиоксида рекомендован для крашения пластмасс [59].

Выпущено несколько дисазопигментов, синтезируемых азосочетанием 2 моль соли диазония с 1 моль бисацетоацетариллида. В более ранних пигментах второй составляющей была Азокомпонента 5 (CI) — бис(ацетоацетил)-*o*-толидин. Практически интересными в этой серии являются Пигмент желтый 16 (CI 20040) и Пигмент желтый 77 (CI 20045), где дисазосоставляющими служат соответственно 2,4-дихлоранилин и 5-хлор-2-аминотолуол. Несмотря на то, что данные пигменты, как и бензидиновые желтые, имеют дифенильный остаток, их красящая способность ближе к ганза желтым, чем к бензидиновым желтым. В 1965 г. в патенте [60] описан пигмент, не содержащий дифенильного остатка: 5-хлор-2-аминотолуол (2 моль) \rightleftharpoons 2,5-дихлор-1,4-бис-(ацетоацетамидо)бензол. Он обладает прекрасной красящей способностью и большой прочностью.

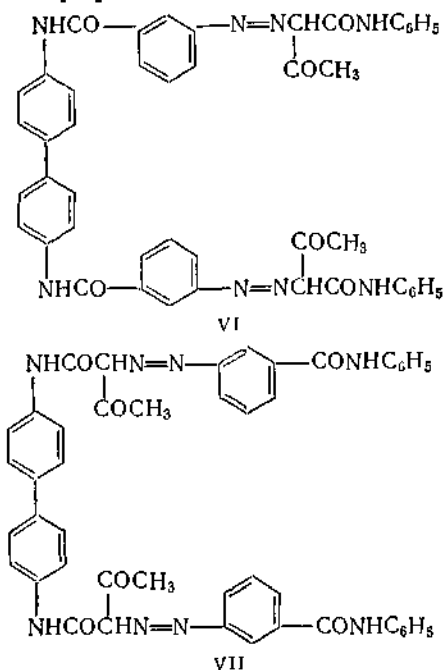
Азопигменты с усложненной структурой

Уже указывалось, что увеличение размеров молекулы пигмента повышает его миграционную устойчивость в пластифицированном поливинилхлориде, а возрастание числа амидных связей значительно улучшает прочность. С другой стороны, синтез таких азопигментов обычным методом азосочетания затруднен вследствие низкой растворимости исходных составляющих. Особую трудность представляет количественное проведение второй реакции азосоче-

тания диазониевой соли с образовавшимся нерастворимым моноазокрасителем.

Указанную трудность можно преодолеть, если проводить синтез низкомолекулярного азокрасителя, а затем две его молекулы соединить карбоксиамидной связью.

Этот метод начиная с 1951 г. описан во многих патентах [61]. Азокрасители, содержащие карбоксильную группу, превращают в хлорангидриды и вводят в реакцию с аминами или диаминами в среде растворителя. Этот способ применялся главным образом для получения красных дисазопигментов на основе 2-гидрокси-3-нафтариллида. Он использовался также для производства желтых пигментов из ацетоацетариллидов, структура которых изображена формулами VI и VII [62]:

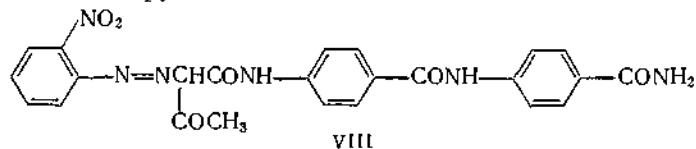


В приведенных формулах ароматические ядра могут содержать алкильную, алкокси- или нитрогруппу. Молекулярная масса таких пигментов может достигать 900—1100. Например, для того чтобы получить пигмент типа VI, диазотируют 4-хлор-3-аминобензойную кислоту и затем сочетают с ацетоацетариллидом. Полученный моноазокраситель отфильтровывают, промывают, сушат и загружают в хлорбензол. Образовавшуюся суспензию нагревают и обрабатывают хлористым тионилем при кипении реакционной смеси. Затем фильтруют полученный хлорангидрид карбоновой кислоты, промывают и после сушки суспендируют в хлорбензоле, содержащем

некоторое количество пиридина. После этого добавляют бензидин (1 моль на 2 моль хлорангидрида) и реакционную смесь кипятят в течение продолжительного времени. Конечный пигмент (VI) отфильтровывают, промывают и сушат [63]. К такому типу пигментов относится, например, Хромофталевый желтый 2G (CI Пигмент желтый 79) [64].

4-Хлор-3-аминобензойная кислота может также использоваться для получения пигмента типа VII. Для этого ее диазотируют и затем сочетают 2 моль соли диазония с 1 моль Азокомпоненты 5 (CI) или чаще с замещенным 1,4-бис(ацетоацетил)фенилендиаминном (2,5-диметил-, 2-метил-5-хлор- или 2,5-дихлорпроизводными). Образовавшийся дисазокраситель отделяют и обрабатывают хлористым тионилем, а хлорангидрид карбоновой кислоты вводят в реакцию, например, с хлортолуидином [65]. К пигментам типа VII относятся Хромофталевые желтые GR, 3G и 6G.

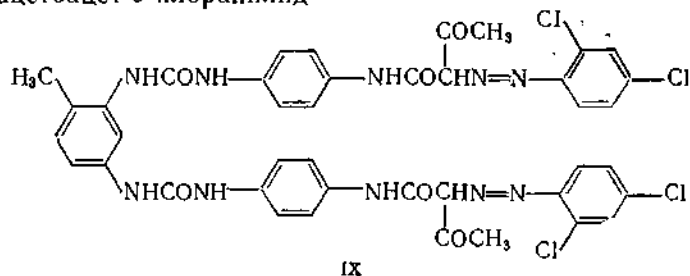
Лаптев и Высоков [66] применили аналогичный метод для получения желтого пигмента VIII. Для этого диазотированный *o*-нитроанилин сочетают с *n*-ацетоацетамидобензойной кислотой. Образовавшийся азокраситель затем обрабатывают хлористым тионилом и конденсируют с *n*-аминобензамидом



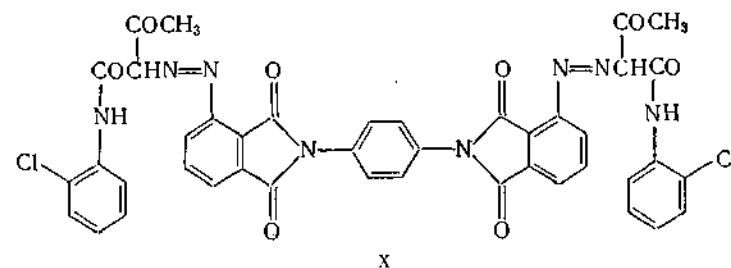
VIII

В 1962 и 1966 гг. опубликованы патенты [67] на дисазопигменты, которые получают при взаимодействии аминоазо- или гидроксиазокрасителей с диизоцианатами. Например, реакция 2 моль красителя 2,4-дихлоранилин \rightarrow *n*-аминоацетоацетанилд с толуол-2,4-диизоцианатом приводит к желтому пигменту (IX). Согласно японскому патенту [68] дисазопигменты образуются при взаимодействии аминоазокрасителей с хлорангидридом терефталевой кислоты.

В 1965 г. описаны [69] фталодинимидные дисазокрасители типа желтого пигмента X, образующегося при конденсации *n*-фенилендиамина с 2 моль моноазокрасителя: 3-аминофталевого ангидрида \rightarrow ацетоацет-*o*-хлоранилилд



IX

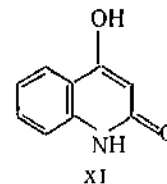


X

Другие желтые пигменты

Кроме желтых азопигментов на основе ацетоацетанилидов известны также пигменты из других азосоставляющих. Сведения о них содержатся еще в ранней литературе. Так, производные индандиона описаны еще в 1910 г. [70], а производные сульфазона в 1912 г. [71]. Однако большинство пигментов этого типа не получили практического применения. Исключение составляют пигменты на основе пиразолонов. Они будут рассмотрены подробнее в следующем разделе.

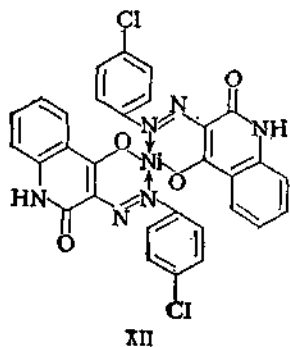
В практике используют два азопигмента из 2,4-дигидроксикинолина, который в таутомерной форме (XI) представляет собой циклический амин, сходный по химическому строению с ацетоацетанилидами — амидами с раскрытой структурой



XI

Наиболее старым пигментом является Пигмент желтый 7 (CI 12780), в котором азосоставляющей служит *o*-нитроанилин, а азосоставляющей — 2,4-дигидроксикинолин. Большое практическое значение имеет Пигмент зеленый 10 (CI), представляющий собой никелевый комплекс красителя: *n*-хлоранилин \rightarrow 2,4-дигидроксикинолин (XII). Этот зеленый пигмент с выраженным желтоватым оттенком был описан в 1941 г. в патенте [72] и выпускался под товарным наименованием Зеленый золотистый. В настоящее время он производится многими фирмами. Пигмент зеленый 10 имеет большую ценность из-за выдающейся прочности к растворителям, нагреванию, свету и атмосферным воздействиям. В основном он применяется при окраске автомобилей и в текстильной печати.

В патентах [73] описаны также другие производные 2,4-дигидроксикинолина. Для оранжевых пигментов диазокомпонентой служат 6-амино-2,4-дигидроксикиназолин или 6-амино-2,3-дигидроксикиноксалин, а для желтых — 1-аминоантрахинон.



В качестве новых азосоставляющих предложено применять и другие соединения, содержащие реакционноспособные метиленовые группы. Так, в 1961 г. [74] получено несколько желтых пигментов на основе 1,2-дифенил-3,5-диоксопиразолидина. В 1965 г. описаны [75] желтые пигменты, в которых диазосоставляющей служит 1-аминоантрахинон, а азосоставляющей — барбитуровая кислота или 2-иминобарбитуровая кислота; в 1963 и 1965 гг. — желтые пигменты, в которых азосоставляющей является анилид малоновой кислоты и его производные, содержащие заместители в фенольном остатке [76].

ПИРАЗОЛОНОВЫЕ АЗОПИГМЕНТЫ

Несмотря на то, что класс пиразолоновых азопигментов содержит меньшее число представителей, чем предыдущая группа, он включает широкую гамму пигментов от желтого до красного и каштанового цветов [77].

Классический пиразолоновый краситель — Тартразин (СI Кислотный желтый 23) [6, с. 691] еще до сих пор применяется для получения ярких и прозрачных лаков (СI Пигмент желтый 100). В производстве лаков использовались также и многие другие красители пиразолонового ряда: СI Кислотные желтые 11 и 13, сатурновые желтые [6, с. 693]. Однако в настоящее время эти лаки абсолютно устарели.

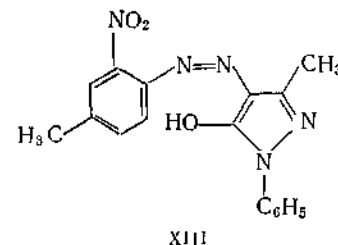
Пигментные красители пиразолонового ряда подразделяются на моно- и дисазопигменты. Чаще всего их получают на основе 1-фенил-3-метил-5-пиразолона описанным ранее способом. Однако в случае применения солянокислого раствора пиразолона реакция азосочетания часто проводится при более низких рН.

Моноазопигменты

Некоторые моноазопигментные красители на основе 1-фенил-3-метил-5-пиразолона выпускались с 1910 г.; однако в настоящее время число марок значительно сократилось. Для синтеза этих

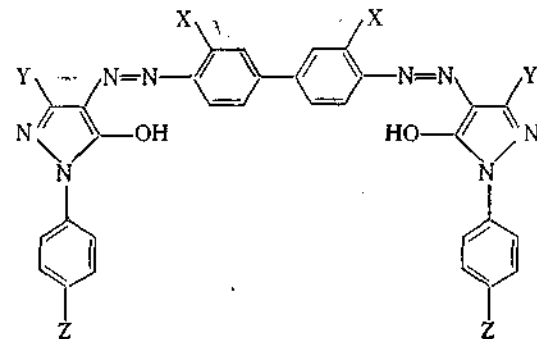
азопигментов в качестве диазосоставляющей применяют *o*-хлоранилин (СI Пигмент желтый 60), 2,5-дихлоранилин (СI Пигмент желтый 10) и *m*-нитро-*p*-толуидин (СI Пигмент оранжевый 6). Пигмент желтый 60 почти потерял свое значение, в то время как Пигмент желтый 10 представляет относительный интерес как красновато-желтый пигмент. Более прочен к свету и маслу Пигмент оранжевый 6 (XII). Он, как и ганза желтые, содержит нитрогруппу в *орто*-положении к азосвязи. Обычно недостаток моноазопигментов рассматриваемой серии заключается в их заметной растворимости в органических средах (спиртах, ароматических углеводородах, гликолевых эфирах).

В соответствии с патентом [78] значительно более прочные пигменты образуются при применении в качестве азосоставляющей 1-(4'-карбамоилфенил)-3-метил-5-пиразолона



Дисазопигменты

Дисазопигменты более стойки к растворителям, чем моноазо-производные, и находят более широкое применение. Они синтезируются из 3,3'-дихлорбензидина или других 4,4'-диаминодифенилов и окрашены в оранжевый и красный цвета. Строение этих пигментов может быть представлено общей формулой XIV



XIV

Ниже представлены пиразолоновые дисазопигменты, их названия и номера по Colour Index:

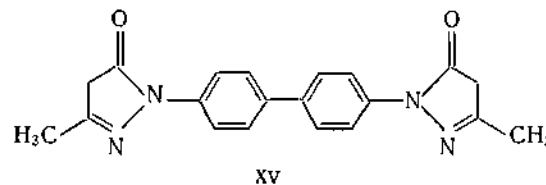
		x	y	z
Оранжевый 13 (21 110)		Cl	CH ₃	H
		Cl	CH ₃	CH ₃
Красный	34 (21 115)	Cl	CH ₃	CH ₃
	37 (21 205)	OCH ₃	CH ₃	CH ₃
	38 (21 120)	Cl	CO ₂ C ₂ H ₅	H
	39 (21 080)	H	CO ₂ C ₂ H ₅	H
	41 (21 200)	OCH ₃	CH ₃	H
42 (21 210)	OCH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	H	

Наиболее важный из приведенных пигментов — Оранжевый 13, который первоначально производился в Германии под названием Вулкановый прочный оранжевый G и общеизвестен как Бензидиновый оранжевый. В настоящее время он занимает первое место среди всех выпускаемых промышленностью пигментов оранжевого цвета. Пигмент оранжевый 13 достаточно светопроочен в резине, в то время как в других материалах этот показатель ниже. Кроме того, он недостаточно устойчив к определенным растворителям. Поэтому для текстильной печати и некоторых других целей предпочтителен его гомолог — Пигмент оранжевый 34, производство которого начато сравнительно недавно. Известный под названием Дитолильный оранжевый, Пигмент оранжевый 34 более прочен к свету и к сухой чистке [79].

Красные пигменты пиразолонового ряда обязаны своим более глубоким цветом метоксигруппам дианизида или эфирной группировке 1-фенил-5-пиразолон-3-карбоксилата. Первые пигменты, красные 37 и 38, начали производиться в 1933 г. и предназначались для крашения резины. Лучшими качествами из них обладает Пигмент красный 38. В настоящее время он широко применяется не только для крашения резины, но и для пластмасс, хотя его миграционная устойчивость часто недостаточна. Несколько позже началось производство Пигментов красных 39 и 41, при этом второй имеет более важное значение. Синтез Пигментов красных 110 и 111 (Cl) осуществляется сочетанием смеси тетразотированных 3,3'-дихлорбензида и *o*-дианизида с 1-*n*-толил-3-метил-5-пиразолоном [80]. Серия пиразолоновых дисазокрасителей была завершена пиразолоновыми каштановыми, которые включают Красный 42 и аналогичный дисазопигмент на основе *o*-толидина в качестве азосоставляющей.

Вряд ли последует дальнейшее изменение ассортимента пиразолоновых азопигментов. Тем не менее пиразолоны как азосоставляющие иногда упоминаются в патентах, касающихся новых азосоставляющих. С другой стороны, опубликован патент [81], где приведен краситель, синтезируемый сочетанием 2 моль антрахиноновой кислоты с биспиразолоном (XV). Превращение азокрасителя

в никелевый или медный комплекс приводит к пигментам, пригодным для крашения поливинилхлорида

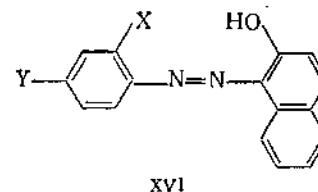


β-НАФТОЛЬНЫЕ АЗОПИГМЕНТЫ

Азопроизводные β-нафтола от оранжевого до каштанового цветов [82] в практическом отношении имеют такое же значение, как и фталоцианины. Их производство составляет около одной пятой от общего выпуска органических пигментов и почти половину от красных пигментов. Рассматриваемый класс включает 1) пигментные красители, в которых дисазосоставляющая не содержит групп, придающих растворимость; 2) тонеры и лаки, в дисазосоставляющей которых имеется сульфо- или карбоксильная группы.

Пигментные красители

Почти все красные и оранжевые пигменты этой серии имеют общую формулу XVI. Синтез азопигментов можно было бы легко осуществить сочетанием в щелочной среде, в которой β-нафтол находится в активной нафтолятной форме. Однако для получения пигментов с хорошими свойствами реакцию азосочетания обычно необходимо проводить в почти нейтральной среде или даже в кислом буферном растворе. Так, Пигмент оранжевый 5 получают в сильнокислой среде. Исходный 2,4-динитроанилин диазотируют нитрозилсерной кислотой, и большое количество кислоты, вносимое при азосочетании с диазораствором, практически не препятствует реакции образования азокрасителя. Фактически азосочетание проходит с суспензией β-нафтола, образующейся при подкислении щелочного раствора



Ниже представлены β -нафтольные пигментные азокрасители, их названия и номера по Colour Index:

		X	Y
Красный	1 (12 070)	H	NO ₂
	3 (12 120)	NO ₂	CH ₃
	4 (12 085)	Cl	NO ₂
	6 (12 090)	NO ₂	Cl
	40 (12 170)	α -Нафтиламин	
Оранжевый	93 (12 152)	OCH ₃	Cl
	2 (12 060)	NO ₂	H
	3 (12 105)	CH ₃	NO ₂
	5 (12 075)	NO ₂	NO ₂

Пигмент Красный 1, или Пара-красный, получаемый из *p*-нитроанилина, выпускается в двух видах: Пара-красный светлый, имеющий желтоватый оттенок, и Пара-красный темный — с синеватым оттенком и более яркий. При синтезе Пара-красного используют не чистый β -нафтол, а его смесь с 5—7% 2-нафтол-7-сульфокислоты (Г-кислота). Указанные пигменты дешевы и до сих пор широко применяются для производства красок. Однако их практическое значение сильно упало из-за низкой прочности к растворителям и свету.

Большой прочностью обладает Пигмент красный 3 (Толуидиновый красный), синтезированный из *m*-нитро-*p*-толуидина. Он имеет множество товарных марок, различающихся цветовыми оттенками от желтовато-алого до синевато-красного. Цветовой оттенок сильно зависит от размера микрокристаллических частиц. Последний можно регулировать изменением условий азосочетания. Однако товарную марку пигмента с более синим оттенком (экстра темный) получают из смеси diaзосоединений, получающейся при diaзотировании *m*-нитро-*p*-толуидина и небольшого количества *m*-нитро-*p*-анизидина. Толуидиновый красный в настоящее время еще остается одним из важнейших пигментов, хотя его потребление за последние 20 лет сократилось вдвое. Толуидиновый красный обладает хорошей светопрочностью, но не прочен к повторному нанесению. Последний недостаток не позволяет его использовать в новых красках на основе алкидных смол. Тем не менее Толуидиновый красный находит широкое применение в практике, особенно для производства масляных и эмульсионных красок.

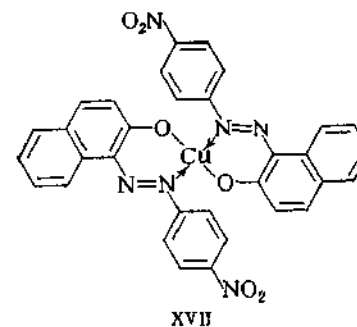
Пигмент красный 4 (Хлорированный пара-красный, или Хлор пара-красный) из *o*-хлор-*p*-нитроанилина более прочен, чем Пара-красный, благодаря наличию атома хлора в *орто*-положении к азосвязи. Этот пигмент представляет определенный интерес как ярко-красный краситель. Его изомер — Пигмент красный 6 (Парахлор красный) из *p*-хлор-*o*-нитроанилина одно время выпускался под названием Ганза красный GG (MLB). В течение последних 15 лет этот пигмент снова приобрел былое значение. Менее синеватый по

оттенку и менее прочный к свету, чем Пигмент красный 4, он ценится за прозрачность.

Пигмент оранжевый 5 (Динитроанилиновый оранжевый) — один из наиболее популярных оранжевых пигментов. Он обладает почти такими же прочностными характеристиками, что и Толуидиновый красный. С другой стороны, Пигмент оранжевый 2 (Орто-нитроанилиновый оранжевый) все больше и больше теряет свое значение, а Пигмент оранжевый 3 и Пигмент красный 93 устарели. Пигмент красный 40 (α -Нафтиламиновый каштановый), хотя еще и применяется для крашения пенопластов, в основном используется как сольвентный краситель (Cl Сольвентный красный 4).

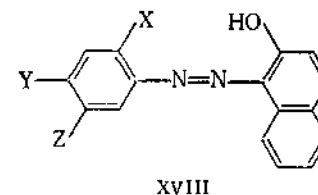
Пигмент коричневый 2, или Пара-коричневый (XVII), представляет собой медный комплекс Пара-красного. Он несравненно более прочен к свету и растворителям, чем исходный пигмент, но легко возгорается при сухом перемоле. Однако от этого недостатка можно избавиться [83].

Подобные коричневые пигменты — медные комплексы — были запатентованы в 1953 г. [84]. В одном из них в качестве diaзосоставляющей служит 4-нитро-4'-аминобензанилид



Тонеры и лаки

Большинство пигментов, относящихся к этой группе, окрашены в красный или оранжевый цвет и имеют общую формулу XVIII



Ниже представлены β -нафтольные тонеры и лаки, их названия и номера по Colour Index:

	X	Y	Z	Металл
Красный	49 (15 630)	Тобиац-кислота		Ba, Ca, Na, Sr
	50 (15 500)	CO ₂ ⁻	H	Ba, Na
	51 (15 580)	H	SO ₃ ⁻	Ba
	53 (15 585)	SO ₃ ⁻	Cl	Ba, Na, Ca
	68 (15 525)	SO ₃ ⁻	Cl	Ca
	69 (15 595)	SO ₃ ⁻	CH ₃	Na
	70 (15 590)	SO ₃ ⁻	CH ₃	Ba
	117 (15 603)	SO ₃ ⁻	Cl	изо-C ₃ H ₇
Оранжевый	7 (15 530)	SO ₃ ⁻	Cl	Na
	17 (15 510)	H	SO ₃ ⁻	Ba, Na

Указанные азосоединения получают в виде натриевых солей при сочетании β-нафтола в щелочной среде. После отделения красителя превращение его в тонер осуществляется при действии хлоридов бария или кальция. Если предусмотрена стадия резинирования, то перед осаждением пигмента в раствор добавляют канифольное мыло, которое выделяется в осадок в виде резината того же металла.

Так как по своей природе рассматриваемые пигменты представляют собой нерастворимые кислотные красители, их свойства отличаются от свойств исходных пигментных красителей. Они более устойчивы к растворителям, но менее прочны к свету и щелочам. Наибольшее применение находят Пигменты красные 49 и 53.

В качестве diazosоставляющей для синтеза одного из первых пигментов этой серии — Красного 49 (Литолевого красного) применяют Тобиац-кислоту. Литолевый красный выпускается в форме солей с различными металлами, включая натриевую соль, которая имеет достаточно низкую растворимость в воде и обладает пигментными свойствами. Такие тонеры окрашены от оранжево-красного до каштанового цвета. Разнообразие окраски обусловливается не только природой металла, но также и полиморфными свойствами пигментов. Модификацию пигментов и связанное с ней изменение цвета можно осуществить варьированием условий синтеза или введением щелочноземельных мыл канифоли [85]. Наиболее широко применяется бариевый тонер Литолевого красного. По статистическим данным США он занимает первое место среди красных и четвертое среди органических пигментов. Общее количество этого пигмента, выработанного в США за все годы, составляет 13 600 т. Кальциевый тонер, выпущенный в США объемом 680 т, существует в двух кристаллических формах, сильно отличающихся по оттенку. Одна из них — синевато-красная, другая — темно-каштановая (Литолевый каштановый). Натриевый тонер окрашен в оранжево-красный цвет, и значение его невелико. Сравнительно недавно начато производство стронциевого тонера. Основная область приме-

нения тонеров Литолевого красного — типографские краски. Однако они используются и в других целях, например для крашения резины.

Пигмент красный 53, также называемый Лаковым красным С, сначала производился как краситель для лаков. Затем его начали применять для тонеров. Одним из первых был бариевый тонер, имеющий ярко-алый оттенок и очень высокую красящую способность. Существуют непрозрачные бронзирующие марки этого тонера и прозрачные марки. Бариевый тонер применяется там же, где и литолевые красные, и производство его в Европе растет. В США выпуск этого пигмента в течение 15 лет увеличился вдвое и в настоящее время достиг 910 т. Натриевый тонер ярко-оранжевого цвета имеет меньшее значение. Очень мало используется и кальциевый тонер. При производстве diazosоставляющей для Лакового красного С образуется побочный продукт — 2-амино-6-хлортолуол-4-сульфокислота, которая идет для приготовления изомерного красителя. Последний имеет сходный оттенок, но более низкое качество [86].

Среди других красных пигментов некоторое значение имеет Пигмент красный 51, обладающий алым оттенком. Пигмент красный 50 (Лаковый красный D) — производное антрахиноновой кислоты, первоначально имевший широкое применение, в настоящее время почти забыт. Также устарел и Лаковый красный Р на основе 4-нитроанилин-2-сульфокислоты.

Почти вышли из употребления Пигмент красный 69 и Пигмент оранжевый 7 — красители для лаков. Из оранжевых свое значение сохранил только Пигмент оранжевый 17, натриевая соль которого является не чем иным, как Оранжевым II (Cl Кислотный оранжевый 7). Этот пигмент применяется для получения лаков. Известен также бариевый тонер на его основе, который в США называют Персидским оранжевым.

Новые пигменты этой серии представляют собой гомологи Лакового красного С: Пигмент красный 117 из 2-хлор-5-аминокумол-4-сульфокислоты, запатентованный в 1957 г. [87]; Клернон красный (ССС) на основе 2-хлор-5-аминоэтилбензол-4-сульфокислоты, описанный в 1952 г. [88].

Едва ли можно ожидать каких-либо других новинок в классе β-нафтольных азопигментов, который уже достаточно детально изучен в конце XIX и начале XX вв.

АЗОПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ 2-ГИДРОКСИ-3-НАФТОЙНОЙ КИСЛОТЫ

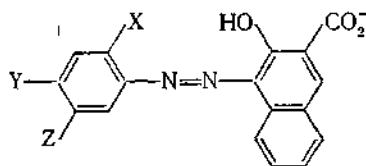
Этот класс, составляющий около одной четверти всех выпускаемых красных пигментов, дополняет и завершает предыдущий класс тонеров. В то время как β-нафтольные азопигменты окрашены в красный и желтовато-красный цвета, рассматриваемый класс представлен главным образом рубиновыми пигментами, хотя цветовая гамма включает оттенки от алого до каштанового [89]. Эти пиг-

менты часто называют BON рубиновыми, красными и каштановыми (BON — тривиальное наименование исходной азосоставляющей — нафтойной кислоты).

Так как в качестве diazosоставляющих всегда используют аминосulьфокислоты, азокрасители кроме карбоксильной содержат также и сульфогруппу. В связи с этим пигменты представляют собой металлические соли типа тонеров (или лаков). Вполне естественно, что образующиеся пигменты, как правило, обладают теми же свойствами, что и азотонеры β -нафтольного ряда, т. е. очень хорошей устойчивостью к растворителям и неудовлетворительной прочностью к щелочам. Вместе с тем они часто превосходят β -нафтольные производные по светопрочности. Это особенно характерно для марганцевых тонеров, которые составляют многочисленную группу производных 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты.

Синтез пигментов рассматриваемого класса почти аналогичен способу получения β -нафтольных азотонеров. Полученный после азосочетания в щелочной среде краситель переводят в тонер обменной реакцией с хлоридом щелочноземельного металла или сульфатом марганца. Такие тонеры очень часто резинируют соосаждением соответствующей металлической соли канифоли. В производстве этих пигментов используют также некоторые одностадийные процессы.

Большинство пигментов — производных 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты — имеют общую формулу XIX, в которой карбоксиль-



XIX

ный ион, так же, как и сульфогруппа diazosоставляющей, связаны с катионом металла.

Ниже представлены азопигменты на основе 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты, их названия и номера по Colour Index:

	X	Y	Z	Металлы
Красный 48 (15 865)	SO ₃ ⁻	CH ₃	Cl	Ca, Mn, Ba, Sr
52 (15 860)	SO ₃ ⁻	Cl	CH ₃	Ca, Mn, Ba
55 (15 820)	CO ₂ ⁻	H	Cl	Mn
56 (15 870)	OCH ₃	SO ₃ ⁻	CH ₃	Ba
57 (15 850)	SO ₃ ⁻	CH ₃	H	Ca, Ba, Na
58 (15 825)	H	Cl	SO ₃ ⁻	Ca, Mn, Sr, Ba
63 (15 880)	Тобиаз-кислота			Mn, Ca, Ba, Sr
64 (15 800)	H	H	H	Ba, Ca
115 (15 861)	H	CH ₃	SO ₃ ⁻	Mn

Самый первый представитель этого класса — Пигмент красный 57 — первоначально назывался Перманентным красным 4В и Литолевым рубиновым В. Последнее название еще довольно часто применяется. Кальциевый тонер Литолевого рубинового — основной пигмент, производимый фирмами Европы. Удельный вес указанного пигмента среди других представителей этого класса в США несколько ниже, однако его годовой выпуск за последние 20 лет увеличился вдвое и достиг 454 т. Насчитывается большое число товарных марок кальциевого тонера Литолевого рубинового, в том числе в различной степени резинированные образцы. Резинирование повышает прозрачность тонера и приводит к более сильному оттенку без снижения интенсивности. По мере резинирования это свойство пигмента даже улучшается до некоторого предела. Специальный процесс резинирования, описанный в 1959 г. [90], позволяет получить хороший фуксинный пигмент для трехцветной печати (Люксиан фуксинный Р). Кальциевый тонер Литолевого рубинового широко применяется в типографских красках и для других целей. Наоборот, бариевый тонер используется очень мало. Натриевая соль, первоначально применявшаяся как краситель для лаков, окрашена в ярко-оранжевый цвет, почти нерастворима в воде и иногда используется в качестве пигмента.

Пигмент красный 48, или Перманентный красный 2В, — один из наиболее важных пигментов в ассортименте США. Его производство ежегодно растет и в настоящее время достигло 1180 т. Таким образом, он занимает второе место среди красных пигментов. Товарные марки Пигмента красного 48 включают разнообразные тонеры, среди которых основную роль играют кальциевые и марганцевые соли. Кальциевый тонер окрашен в рубиновый цвет, имеет менее выраженный синий оттенок и меньшую светопрочность, чем Литолевый рубиновый. Кальциевый тонер, производство которого было начато в 1928 г. в Германии, в первое время имел незначительное применение. Значение его резко возросло спустя 20 лет, когда была выпущена новая марка под названием Вотчунг красный. Кальциевый тонер стал производиться во многих странах и применяется в типографских красках и для крашения пластмасс. Для тех же целей используется желтовато-красный бариевый тонер, но в меньших масштабах. Синевато-красный марганцевый тонер отличается от других солей превосходной светопрочностью и очень широко используется в красках. Разработано также несколько более прозрачных марок тонеров, которые представляют собой смеси солей марганца и кальция. Недавно появился ярко-красный стронциевый тонер. Известен также Вотчунг каштановый — кальциевый тонер смеси азокрасителей, получаемой из 2-хлор-4-аминотолуол-5-сульфокислоты и 2-хлор-4-аминоанизол-5-сульфокислоты. Этот тонер запатентован в 1952 г. [91].

Пигмент красный 52, изомер Красного 48, иногда называют Нафтойным красным С, так как он имеет ту же diazosоставляющую,

что и Лаковый красный С. В США он больше известен под названием Литоловый красный 2G. Это неподходящее название пришло из первого издания Colour Index, в котором Литоловому красному 2G (1G) была ошибочно приписана химическая формула Пигмента красного 69. Пигмент красный 52 начал производиться в США в 1951 г. и быстро нашел широкое применение. В настоящее время его производство превысило 454 т в год, при этом основная доля приходится на рубиновый кальциевый тонер и гранатовый марганцевый тонер.

Другие пигменты — производные 2-гидрокси-3-нафтольной кислоты — имеют меньшее практическое значение. Однако Пигмент красный 58 примечателен тем, что на его основе выпускается большое число различных тонеров. Наиболее интересен марганцевый тонер малинового оттенка. Пигмент красный 77 (CI 15826) также является марганцевым тонером, получаемым из 2,3-дихлоранилин-5-сульфокислоты в качестве diazosоставляющей. Он запатентован в 1954 г. [92].

Пигмент красный 63 имеет ту же diazosоставляющую, что и Литоловый красный. Его основные тонеры: кальциевый (бордо) и марганцевый (каштановый). Известны также и другие марганцевые тонеры каштанового цвета, при синтезе которых в качестве diazosоставляющей применяют антралиловую кислоту или ее хлорпроизводные. Пигмент красный 55, или каштановый золотистый, получают из 4-хлорантралиловой кислоты. Он запатентован в 1950 г. [93] и применяется при окраске автомобилей. Пигмент красный 118, Монолитовый каштановый GS, представляет собой хромовый комплекс и марганцевую соль одного и того же азокрасителя. Патент на него получен в 1954 г. [94].

Единственным пигментом из рассматриваемой серии, не имеющим анионной группы в diazosоставляющей, является Пигмент красный 64, для синтеза которого берут анилин. Его бариевые и кальциевые тонеры — одни из первых синтетических пигментов — имеют плохую устойчивость к растворителям и интересны только низкой стоимостью. Наоборот, медный тонер — Пигмент коричневый 5 — недавно получил практическое применение.

Производные 2-гидрокси-3-нафтольной кислоты в настоящее время получили полное развитие и все шире применяются в практике. Менее чем за 20 лет различными фирмами выпущено большое число новых тонеров. Данные патентной литературы свидетельствуют о продолжающихся исследованиях в этой области, которые, вполне вероятно, приведут к новым пигментам.

Например, в патенте [95] упоминается синевато-красный стронциевый тонер, который, как сообщается, представляет интерес для окраски автомобилей. В нем в качестве diazosоставляющей используют моноамид аминотерефталевой кислоты и 2,4-диметокси-5-хлоранилина. В качестве diazosоставляющих предлагаются дихлоранилин или толуидинсульфокислоты [96], ксилидинсульфо-

кислоты [97], 2-нафтиламин-4-сульфокислота [98], анилин-2,5-дисульфокислота [99] и 1-сульфометил-2-аминонафталин [100]. В 1966 г. опубликован патент [101] на некоторые тонеры, относящиеся к этому классу и модифицированные ассоциацией 1% металла, например никеля с 99% щелочноземельного металла. Такое сочетание приводит к увеличению интенсивности цвета. В 1966 г. описаны пигменты, аналогичные Пигментам красным 52 и 57, в которых азосоставляющей служит не сама 2-гидрокси-3-нафтольная кислота, а ее 6-сульфопроизводное [102].

АЗОПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ АРИЛИДОВ 2-ГИДРОКСИ-3-НАФТОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Почти все красящие вещества этого класса относятся к пигментным красителям и окрашены в красный цвет [103]. Азокомпоненты типа Нафтола AS широко применяются в азонидном крашении [6, с. 761]. На их основе часто осуществляют синтез пигментов, при этом в качестве diazosоставляющих используют азоамины, известные в азонидном крашении. Однако получение азопигментов может проводиться и на основе других азо- и diazosоставляющих.

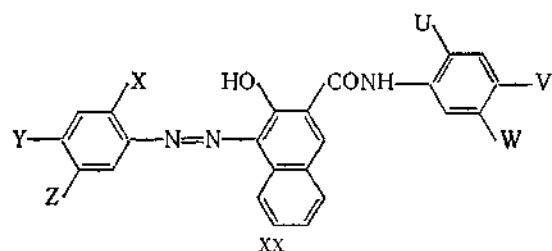
Первые пигменты этого класса были описаны в 1911 г. в патенте [104]. Спустя некоторое время были выпущены два пигмента под названием Грела красные. Из-за высокой стоимости они не получили широкого применения. Значительное увеличение выпуска Нафтолов AS для азонидного крашения привело к снижению цены этих азосоставляющих и позволило использовать их для синтеза пигментов с хорошими свойствами. В 1930-х годах фирма IG выпустила целую серию перманентных красных, строение которых было идентично красителям, образующимся *in situ* на текстильных материалах в процессе азонидного крашения. В ответ на запросы устойчивых к щелочам красных пигментов в 1940-х годах фирмы США производят серию нафтоловых красных. Эти пигменты относились к тому же классу красящих веществ, что и выпущенные фирмой IG перманентные красные, но имели другое строение.

В течение последующих лет число подобных пигментов как в Европе, так и в Америке остается на довольно высоком уровне. Однако несмотря на то, что этот класс в настоящее время насчитывает более 80 промышленных пигментов, его удельный вес среди применяемых в практике красных пигментов не так велик (в 1965 г. в США только около 4%, несомненно больше в Европе). Предпринимается значительное число исследований с целью создания высокопрочных пигментов на основе новых diazosоставляющих и специальных гидроксинафтарылидов. Некоторые из таких пигментов уже выпускаются, и, несомненно, практическая значимость рассматриваемого класса красящих веществ в ближайшем будущем возрастет.

Азопигменты на основе 2-гидрокси-3-нафтариллидов включают не только моно-, но и дисазопроизводные. Хотя основными представителями данного класса являются пигменты красного цвета, встречается также небольшое число оранжевых, коричневых, пурпурных и синих пигментов, применяющихся в практике.

Классические моноазопигменты

За исключением некоторых относительно новых пигментов, данная серия включает главным образом перманентные красные (IC) и американские нафтоловые красные, выпущенные на заре развития пигментов этого класса. В связи с тем что рассматриваемые пигменты имеют простое строение (XX), их можно отнести к классическим



Ниже представлены некоторые классические азопигменты на основе арилидов 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты, их названия и номера по Colour Index:

		X	Y	Z	U	V	W
Красный	2 (12 310)	Cl	H	Cl	H	H	H
	7 (12 420)	CH ₃	Cl	H	CH ₃	Cl	H
	8 (12 335)	CH ₃	H	NO ₂	H	Cl	H
	9 (12 460)	Cl	H	Cl	OCH ₃	H	H
	10 (12 440)	Cl	H	Cl	H	CH ₃	H
	11 (12 430)	CH ₃	H	Cl	CH ₃	H	Cl
	12 (12 385)	CH ₃	NO ₂	H	CH ₃	H	H
	13 (12 395)	NO ₂	CH ₃	H	CH ₃	H	H
	14 (12 380)	NO ₂	Cl	H	CH ₃	H	H
	15 (12 465)	NO ₂	Cl	H	OCH ₃	H	H
	16 (12 500)	OCH ₃	NO ₂	H	α-Нафталин		
	17 (12 390)	CH ₃	H	NO ₂	CH ₃	H	H
	18 (12 350)	NO ₂	CH ₃	H	H	H	NO ₂
	19 (12 400)	OCH ₃	NO ₂	H	CH ₃	H	H
	21 (12 300)	Cl	H	H	H	H	H
	22 (12 315)	CH ₃	H	NO ₂	H	H	H
23 (12 355)	OCH ₃	H	NO ₂	H	H	NO ₂	
112 (12 370)	Cl	Cl	Cl	CH ₃	H	H	
114 (12 351)	CH ₃	H	NO ₂	H	H	NO ₂	
162 (12 431)	CH ₃	H	NO ₂	CH ₃	H	Cl	
Оранжевый	22 (12 470)	Cl	H	Cl	OCH ₃	H	H
	24 (12 305)	H	H	Cl	H	H	H
Коричневый	1 (12 480)	Cl	H	Cl	OCH ₃	H	OCH ₃

Одна из трудностей при их получении заключается в растворении азосоставляющих. Обычно используют водно-спиртовые растворы моновалентных солей (нафтолятов). Однако большая часть нафтолов может растворяться в горячей воде в виде динатриевых производных (второй кислотной группой является енольная форма амидной группировки). Растворению благоприятствует избыток едкого натра, но при этом следует учитывать возможность гидролиза амидной группы. Азосочетание иногда проводят в щелочной среде, но, как и в случае других азопигментов, для получения качественных продуктов реакцию часто необходимо осуществлять в нейтральной или слабокислой среде. В таких условиях азосоставляющая, выпадающая в осадок из щелочного раствора, находится в присутствии поверхностно-активного вещества в мелкодисперсном состоянии. В некоторых случаях реакцию азосочетания необходимо проводить при 60—70 °С.

Пигменты красные 2, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 16, 21, оранжевый 24, коричневый 1 образуют с Пигментом красным 5, обсуждаемым далее, группу красящих веществ, которые начали выпускаться в Германии под общим названием перманентных. За исключением устаревшего Пигмента красного 21, они находят применение на европейском рынке и производятся только фирмами Европы. Красный 2 — единственный пигмент, производимый в большом количестве в США. Перечисленные пигменты используются для типографских красок и крашения искусственного шелка в массе. Их прочность в искусственном шелке превосходит прочность тех же азосоединений, синтезируемых в процессе азонидного крашения.

Если в качестве диазосоставляющей применять 2,5-дихлоранилин, то образующиеся пигменты имеют цвет от алого до оранжево-красного. Наиболее важные представители этой подгруппы — Пигменты красные 2 и 10. Производные хлортолуидинов (красные 7 и 11) — синевато-красные. Красные 12 и 16 на основе нитротолуидина или нитроанилидина окрашены в бордовый цвет. Красный 112, который начали производить раньше перечисленных выше пигментов, синтезируют из 2,4,5-трихлоранилина. Он имеет прекрасный алый цвет и превосходную прочность. Потребность в этом пигменте, особенно для эмульсионных красок и текстильной печати, с каждым годом растет. В 1963 г. описано [105] другое производное 2,4,5-трихлоранилина — коричневый пигмент, азосоставляющая которого содержит остаток *n*-фенетидина. Перманентный красный FGG (FH) впервые начали выпускать в 1958 г. (Cl Пигмент красный 148) и синтезируют из диазотированного 2,4-дихлоранилина и нафтола AS-D. Его оттенок приближается к оттенку Лакового красного С. Этот пигмент обладает превосходной прочностью. Пигмент красный 136 — бордового цвета. Его получают из 2,4-динитроанилина [106].

В США под названием нафтоловых красных выпускают Пигменты красные 13, 14, 15, 17, 18, 19, 22 и 23. Интересно отметить,

что в отличие от предыдущих пигментов, почти не содержащих нитрогруппу, при синтезе всех нафтоловых красных в качестве диазосоставляющих применяют нитроарилламины. Нафтоловые красные имеют цвет от алого до каштанового. Они производятся и широко используются в США. Самые старые и наиболее используемые: Красный 17 (Нафтоловый красный), Красный 22 (Нафтоловый светло-красный) и Красный 23 (Нафтоловый темно-красный). Красный 13 (Толуидиновый светло-каштановый) и особенно Красный 18 (Толуидиновый темно-каштановый) применялись при окраске автомобилей, но в настоящее время их значение несколько снизилось. Красные 14, 15 и 119 — одни из первых пигментов каштанового цвета. Наиболее интересен Красный 14 (Нафтоловый светло-каштановый). Сейчас он производится только в Европе.

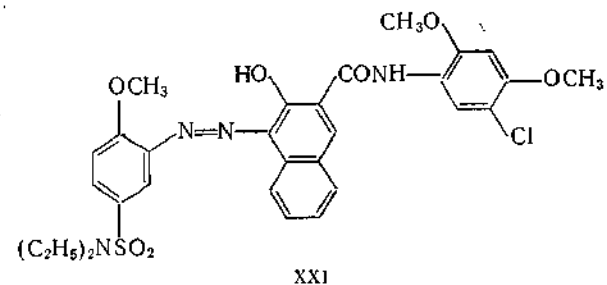
Существует также несколько товарных марок 15 других пигментов общей формулы XX, не описанных в Colour Index. Они окрашены в оранжевый, красный и коричневый цвета и производятся главным образом для крашения искусственного шелка в массе. Для синтеза оранжевых пигментов, имеющих почти такое же строение, как и Пигмент оранжевый 24, в качестве диазосоставляющей обычно берут *m*-хлоранилин. Для некоторых коричневых пигментов азосоставляющей служат арилыды гидроксикарбоновых кислот, например карбазольного (Азокомпонента 15) или дибензофуранового (Азокомпонента 16) рядов.

Как правило, хорошая стойкость классических пигментов к маслу и щелочам связана с наличием карбоксиамидной группы в азосоставляющей. В связи с этим они пригодны для производства типографских красок и крашения вязкого шелка. Однако относительно высокая стоимость препятствует их применению в масляных красках. Многие из пигментов очень прочны к свету и достаточно стойки в трихлорэтилене, что позволяет использовать их для текстильной печати. Недостаточная прочность к растворителям исключает возможность применения классических пигментов для эмалей горячей сушки, а плохая миграционная устойчивость в пластмассах делает их непригодными для крашения этих металлов.

Пигменты, в которых диазокомпонента содержит сульфонильные группы

Превосходную прочность имеют некоторые пигменты на основе таких диазосоставляющих, как *o*-анизидин, толуидин или хлоранилин, содержащих в бензольном ядре сульфамидную, сульфоновую или сульфозфирную группировку.

Старейшим представителем этой серии пигментов является Пигмент красный 5 (CI 12490), производство которого было начато до второй мировой войны фирмой IG. Он выпускался под названием Перманентный карминовый FB (XXI). В настоящее время его производят многие страны. Пигмент красный 5 обладает пре-



восходной светопрочностью в выкрасках светлого тона, а также хорошей стойкостью ко многим растворителям. Из-за низкой миграционной способности он даже иногда применяется для крашения пластмасс. Подобный по строению Пигмент красный 132 имеет алый оттенок и получается из 4-(диметиламино)сульфонил-2-аминотолуола [107]. Аналогичные пигменты описаны в 1966 г. Кузнецовым и др. [108].

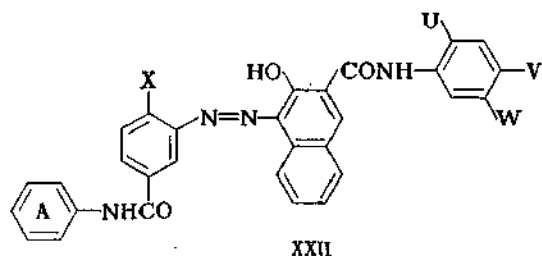
В 1958 г. опубликованы патенты [109] на некоторые краснофиолетовые производные 4-(циклогексилметиламино)сульфонил-2,5-диметоксианилина и прочие к повторному нанесению пигменты на основе 4-ацетамидосульфонил-2-аминоанизола [110]. Диазосоставляющие, содержащие —SO₂NHCH₂CONH₂—группу, используют для определенных пигментов, описанных в 1963 г. в патенте [111]. Подобные пигменты с группой —SO₂NHC(=NH)NH₂ содержатся в патенте 1967 г. [112]. Некоторые более простые по строению сульфамиды описаны в патенте [113] на азопигмент сульфаниламид → 2-гидрокси-3-нафт-о-анизидид и в патенте [114] на *o*-аминобензолсульфанилид в качестве диазосоставляющей.

Значительно меньше пигментов на основе сульфонов. Единственным применяющимся на практике из этой подгруппы является Пигмент красный 163 (CI 12455). Его аналог CI 12450 уже устарел.

В двух пигментах диазосоставляющей служат ариловые эфиры 2-аминоанизол- и 2-аминотолуолсульфокислот. Один из них, описанный в 1950 г. [115], называется Гелио прочный карминовый G, другой — Гелио прочный красный FG, запатентован в 1956 г. [116]. Эти пигменты очень прочны к свету и растворителям. Тем не менее эфирная группировка придает им заметную чувствительность к щелочам. Это свойство необычно для пигментов данной группы.

Пигменты на основе бензамидов как диазосоставляющих

Аминобензанилид применяется для промышленного синтеза некоторых пигментов и многих пигментов, описанных в патентной литературе. Общая их формула XXII, при этом бензольное ядро А может содержать заместители



Ниже приведены три наиболее старых азопигмента:

	X	A	U	V	W
Красный 30 (12 330)	CH ₃	2,4-Диметил	H	Cl	H
31 (12 360)	OCH ₃	Незамещенный	H	H	NO ₂
32 (12 320)	OCH ₃	Незамещенный	H	H	H

Пигменты XXII используются главным образом для крашения резины, в которой они практически не мигрируют. 3-Амино-4-метоксибензанилид, применяемый в качестве диазосоставляющей в двух последних красителях, встречается также и в более новых пигментах. В 1953 г. был выпущен Перманентный карминовый FВВ (СI Пигмент красный 146: U = W = OMe, V = Cl). Это более яркий пигмент, чем СI Красный 5, и обладает более синим оттенком. Подобный пигмент Перманентный розовый F3В содержится в патенте [117] (1958 г.). Он имеет еще более выраженный синий оттенок. Аналогичные по строению пигменты были снова описаны в патенте [118] в 1966 г.

Два других пигмента, запатентованных в 1961 и 1962 гг. [119], отличаются от Красного 146 только природой заместителей в ядре А (XXII): первый из них имеет в *para*-положении группу — CONH₂, а второй — два атома хлора в 2,5-положениях. В некоторых пигментах, описанных в 1961—1964 гг. [120], X = Cl, а ядро А содержит два или три атома хлора.

Во многих новых пигментах ядро А вообще отсутствует и диазосоставляющей служит бензамид, не содержащий заместителя у атома азота амидной группы. К таким простым диазосоставляющим относятся 4-аминобензамид [121], 3-амино-4-метилбензамид [122], 3-амино-4-метоксибензамид [123], 4-амино-3-метилбензамид [124], 3-амино-4-хлорбензамид [125] и 5-амино-2,4-дихлорбензамид [126]. Сообщается, что такие пигменты на основе обычных арилов в качестве азосоставляющих устойчивы к растворителям и представляют интерес для текстильной печати и крашения пластмасс. К этой серии относится Перманентный красный F5RK (FH) [121]. Его очень хорошие прочностные характеристики, вероятно, объясняются межмолекулярной ассоциацией за счет водородных связей между карбамонильными группами. Красные пигменты из 3-амино-4-метоксикарбонилбензамида также могут быть полезны как не-

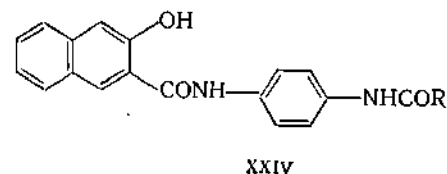
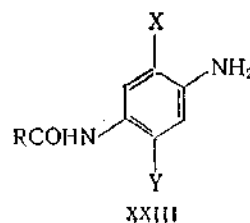
мигрирующие для поливинилхлорида [127]. Согласно патенту [128] очень устойчивые к растворителям красные пигменты образуются при использовании в качестве диазосоставляющей 3-амино-4-метоксибензонилмочевины.

В 1958 г. получены [129] пигменты от оранжевого до каштанового цветов, имеющие хорошую прочность к повторному нанесению. Диазосоставляющей здесь служит 2-амино-5-нитро-*N,N*-диметилбензамид. К пигментам подобного типа можно также отнести PV Карминовый HR (FH), который описан в 1952 г. в патенте [130]. В этом случае диазосоставляющая содержит ядро А, но азосоставляющей служит незамещенный 2-гидрокси-3-нафтамид.

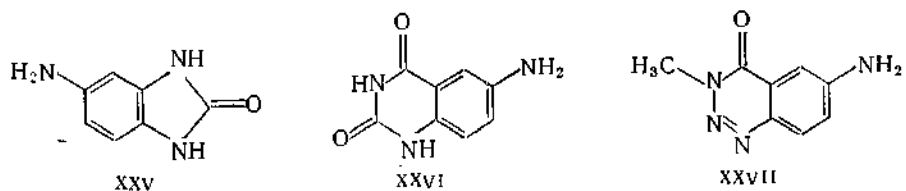
Различные моноазопигменты

Кроме вышеуказанной серии, отражающей в основном промышленный ассортимент, существует большое число моноазопигментов того же класса, отличающихся природой азо-, диазо- или обеих этих составляющих вместе.

Большая часть таких пигментов описана в патентах, опубликованных за последние годы. Некоторые из них синтезируют на основе моноацил-*n*-фенилендиамина общей формулы XXIII, применяемого как диазосоставляющая. Большинство фиолетовых и синих пигментов, используемых для крашения искусственного шелка в массе или для текстильной печати, являются производными оснований Прочнофиолетового и Прочносинего. Последние широко применяют в азидном крашении (R = Ph, X = CH₃ или алкокси-группа, Y = алкоксигруппа). В Colour Index приведены только Пигменты фиолетовые 13 и 25, но кроме них производятся и другие пигменты. В рассматриваемую серию можно включить также Гелио прочный каштановый R (СI Пигмент фиолетовый 17, R = CH₃, X = NO₂, Y = H), который описан в 1955 г. в патенте [131]. В 1959—1961 гг. описаны [132] пигменты, азосоставляющая которых имеет строение XXIV, где R = CH₃ или C₆H₅, а диазокомпонентой, как правило, служит бензамид или бензолсульфамид. Такие пигменты очень прочны к свету и растворителям. Диазо- или азосоставляющая в случае других пигментов, описанных в 1959 г. [133] и в 1963 г. [134], содержит фталимидо- или нафталимидо-группу



Имеются сведения о пигментах с $-\text{NHCO}-$ и $\text{NHCONH}-$ группами в ароматическом кольце. Наличие этих группировок улучшает прочность красителей. В важной серии пигментов [135] азосоставляющей является 2-гидрокси-3-нафтоильное производное 5-аминобензимидазолинона (XXV) или его 4-аминоизомера. Пигменты окрашены в красный, каштановый, коричневый цвета, прочны к свету и повторному нанесению. В некоторых пигментах [136] диазосоставляющей служит 6-амино-2,4-диоксотетрагидрохиназолин (XXVI). 2-Гидрокси-3-нафтоильное производное соединения XXVI применяется как азосоставляющая. В других патентах [137] в качестве диазосоставляющей предложено использовать 3-метил-6-амино-4-оксодигидробензотриазин (XXVII)



Как диазосоставляющие применяются и другие гетероциклические соединения, например 7-амино-2-гидрокси-4,6-диметилхинолин [138], 3-(3'-амино-4'-метокси)фенил-4-метил-1,2,5-оксадиазол [139] и 2-(2'-аминофенил)-4-хиназолон [140]. В патентах предложены также гетероциклические азосоставляющие, например 2-гидрокси-3-нафтоильное производное 2-(3'-аминофенил)амино-4,6-диамино-1,3,5-триазина [141]. В одном из патентов [142], посвященном активным пигментам для полиамидных волокон, упоминается 2-гидрокси-3-нафтоильное производное пропилен-1,2-имина.

2-Гидрокси-3-нафтариллиды, содержащие заместитель в нафталиновом ядре, довольно редки. Однако в патенте [143] заявлено, что при использовании в качестве азосоставляющих 7-бром- или 7-цианопроизводного Азокомпоненты 12 образуются новые пигменты, более светопрочные, чем С1 Пигмент красный 5.

Как диазосоставляющие предложено применять некоторые антрахиноновые производные: 2-амино-3-хлорантрахинон [144] и 1-амино-5-бензамидоантрахинон [145]. Они дают красные пигменты, пригодные для крашения пластмасс. В патентах [146] упоминается о 2-гидрокси-3-нафтоильном производном 2-аминоантрахинона, используемом как азосоставляющая.

Тонеры и хелаты

Как это ни покажется странным, но рассматриваемый класс пигментов включает в себя некоторые тонеры, являющиеся неразстворимыми производными сульфированных красителей. Несмотря на недостатки таких пигментов (более низкая светопрочность,

чувствительность к щелочам), они представляют интерес для практики, благодаря хорошей миграционной устойчивости в пластмассах, например поливинилхлориде. Их синтез можно осуществлять, исходя из классических гидроксинафтариллидов и дешевых диазосоставляющих, которые не используют для получения новых высококачественных пигментов этого класса. Подобные тонеры появились лишь сравнительно недавно. Первые из них были описаны в 1953 г. [147] и представляли собой марганцевые тонеры красителей, полученных из хлортолудинсульфокислот как диазосоставляющих.

Первыми промышленными тонерами стали С1 Пигменты красные 133, 134 и 151. Иргластовые красные НВ1 и НГЛ предложены в 1955 г. [148] и являются бариевыми или кальциевыми тонерами на основе анилин-2,5-дисульфокислоты в качестве диазосоставляющей. В пигменте РV Красном Н4В (1957 г.) обе составляющие содержат сульфогруппы, а азосоставляющей может быть, например, 2-гидрокси-3-нафтоилсульфаниловая кислота [149]. Та же азосоставляющая применена в патенте [150]; в качестве диазосоставляющей использована 2-амино-4-трифторметилбензолсульфокислота. Соответствующий бариевый тонер окрашен в интенсивный красный цвет и пригоден для крашения поливинилхлорида.

Металлические хелаты гидроксинафтариллидных азокрасителей встречаются редко. Следует лишь упомянуть о Ньюпорт каштановом (DuP) — медном комплексе красителя: 4-нитроантрахиноновая кислота \rightarrow 2-гидрокси-3-нафтоил-*l*-фенетирид [151]. Кроме этого, в некоторых патентах [152] описаны комплексы дисазокрасителей.

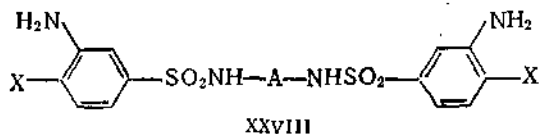
Различные дисазопигменты

Азосочетание тетразотированных 4,4'-диаминодифенилов с двумя молекулами 2-гидрокси-3-нафтариллида приводит к синим пигментам, которые можно назвать «бензидиновыми синими». Фактически единственным диаминодифенилом, используемым в синтезе пигментов для крашения искусственного шелка в массе, является дианзидин. Только три или четыре его азопроизводных находят еще применение в практике. Два из них приведены в Colour Index — Пигменты синий 25 и синий 26 (С1 21180 и 21185). Для синтеза этих пигментов в качестве азосоставляющих берут соответственно анилид и *o*-анзидид 2-гидрокси-3-нафтоильной кислоты.

В 1957 г. описаны [152] другие синие дисазопигменты на основе 4,4'-диамино-2,5,2',5'-тетраметоксидифенилмочевины. Медный комплекс азокрасителя из такой диазосоставляющей и 2-гидрокси-3-нафтариллида окрашен в флотский синий цвет. Если в качестве азосоставляющей взять незамещенный 2-гидрокси-3-нафтамид,

то после комплексобразования образуется миграционноустойчивый темно-синий пигмент.

Около 20 лет назад был разработан ряд дисазопигментов с высокой молекулярной массой, окрашенных в красный цвет. Такие пигменты были остро необходимы для крашения поливинилхлорида и для эмалей горячей сушки. Как будет видно далее, подобные пигменты синтезируют главным образом связыванием двух моноазосоединений. Однако во многих патентах их предложено получать путем двойного сочетания тяжелых тетразотированных диаминов с двумя молекулами гидроксинафтариллида. В 1957—1958 г. опубликованы патенты на пигменты, прочные к повторному нанесению [153, 154]. Они получают из диаминов общей формулы XXVIII, где, например, $4 = -CH_2-CH_2-$ или *p*-фенилен, а $X = CH_3$ или OCH_3 .



В патенте [155] исходным диамином служит *N,N'*-бис(5-амино-2,4-дихлорфенил)терефталамид, а в патентах [156] — бис(3-амино-4-хлорбензоил)-*p*-фенилендиамин.

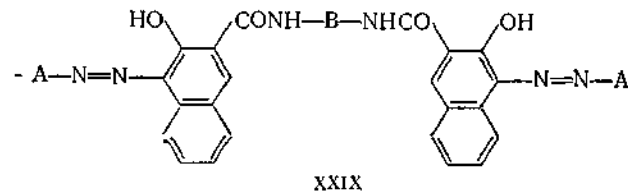
Другой тип дисазопигмента, описанный в [157], — пигмент бордо, получаемый, сочетанием 2 моль диазотированного 5-нитро-2-аминоанизола с 1 моль бис(2-гидрокси-3-нафтоил)-*p*-фенилендиамином.

Азоконденсированные пигменты

Проведение двойного азосочетания бис(гидроксинафтоил)арилендиаминов, как правило, связано с большими трудностями. Правда, эту операцию иногда осуществляют в азотидном крашении текстильных материалов, в частности в случае бис(2-гидрокси-3-нафтоил)дианизидина. Однако обычные методы азосочетания в водной среде не позволяют получить тот же самый дисазопигмент в свободном состоянии и хорошего качества. Нерастворимый моноазокраситель, образующийся из первого моля соли диазония, будет с трудом реагировать со вторым молем азосоединения. В связи с этим двойное азосочетание, как правило, протекает не количественно.

Указанных трудностей позволяет избежать метод связывания двух моноазосоединений [158], который был уже упомянут при рассмотрении синтеза желтых пигментов и описан в патентах [159]. Он пригоден не только для получения дисазопигментов XXIX, но также и для других азокрасителей, молекулы которых содержат от двух до четырех амидных связей. Накопление амид-

ных группировок значительно улучшает прочность пигмента



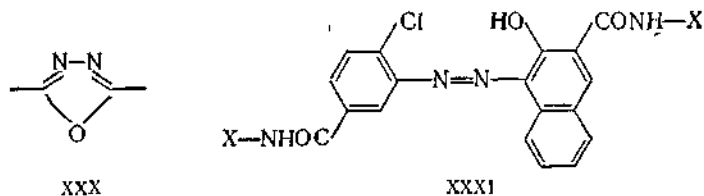
Рассматриваемый метод синтеза пигментов общей формулы XXIX включает следующие стадии. Диазониевую соль амина сочетают с 2-гидрокси-3-нафтоиной кислотой. Полученный моноазопигмент отделяют, сушат и затем превращают в хлорангидрид карбоновой кислоты обработкой хлористым тиоилом. Эту стадию проводят при нагревании в хлорбензоле или *o*-дихлорбензоле в присутствии диметилформаида. Затем хлорангидрид подвергают очистке и вводят в реакцию с диамином в соотношении 2:1. Процесс ведут при нагревании в среде указанных выше растворителей.

Фирма Ciba выпустила 12 хромофтальных пигментов общей формулы XXIX, в которых амином $A-NH_2$ служит хлор- или дихлоранилин, хлортолуидин, хлорметокситолуидин, хлордиметоксанилин или метиловый эфир антралиновой кислоты. В качестве диамина $H_2N-B-NH_2$ используют бензидин, 3,3'-дихлорбензидин, *o*-толидин, *p*-фенилендиамин, хлор-*p*-фенилендиамин или 1,5-диаминонафталин. К этой серии относятся Хромофтальные красные R, 2RF, 2R, BR, GR, B, алые R, 2R, оранжевый 4R, рубиновый B, бордо B и фиолетовый R. Перечисленные пигменты обладают выдающейся прочностью к свету и растворителям и могут применяться для крашения поливинилхлорида и для эмалей горячей сушки.

Пигменты XXIX могут быть получены и другими методами. Патент [160] описывает прямое сочетание обезвоженной стабилизированной соли диазония и бис(гидроксинафтоил)арилендиамин при перемешивании. В [161] предложено сочетание диазоаминсоединения при кипячении в уксусной кислоте или в *o*-дихлорбензоле, содержащем уксусную кислоту. В патенте [162] представлен процесс, в котором кислый раствор соли диазония непрерывно смешивается со щелочным раствором бис(гидроксинафтоил)арилендиамин в 2-этоксиэтаноле при pH 4,5—5,0. Процесс проводят при энергичном перемешивании и непрерывном удалении образующейся суспензии пигмента, по другим данным [163] — в песочной мельнице. Иной принцип положен в основу получения пигментов в патенте [164]. Здесь используют основание Манниха, полученное обработкой бис(гидроксинафтоил)арилендиамин формальдегидом и диметиламином. Оно содержит $-CH_2N(CH_3)_2$ группы в 1,1'-положениях, легко растворимо в воде в форме гидрохлорида

и реагирует при pH 4—5 с солью диазония. Реакция сочетания идет в 1,1'-положения с элиминированием диметиламинометильных групп и образованием желаемого дисазопигмента.

Патенты, посвященные синтезу пигментов из двух моноазосоединений, настолько многочисленны, что обсудить их все не представляется возможным. Один из патентов [165] описывает дисазопигменты типа XXIX, в процессе синтеза которых вместо диамина $H_2N-B-NH_2$ применяют гидразин. Красные пигменты, содержащие оксадиазольное кольцо вместо $-CONH-B-NHCO-$ группировки (XXX), синтезируют циклизацией этих красителей тионилхлоридом. Некоторые патенты посвящены пигментам от красного до фиолетового цветов, представляющим собой медные, кобальтовые или никелевые хелаты дисазокрасителей XXIX, в которых амином $A-NH_2$ является *o*-аминофенол [166]

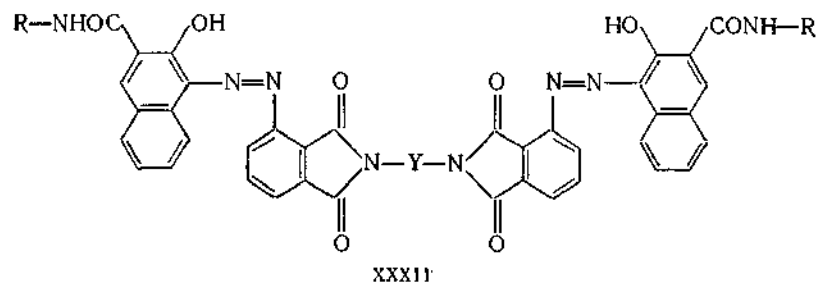


Много моноазопигментов описано и в других патентах. Пигменты XXXI получают из 3-аминобензойной и 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты. Краситель превращается в бисхлорангидрид и затем вводится в реакцию с 2 моль амина $X-NH_2$, который может быть амином с большой молекулярной массой, например 3-аминопиреном [167], бензоил-*n*-фенилендиамином [168] или аминобензанилидом [169]. В реакцию конденсации вводят хлорангидриды моноазокрасителей типа: (тяжелая диазосоставляющая, не содержащая карбоксильной группы) \rightarrow 2-гидрокси-3-нафтойная кислота. В качестве аминов в этом случае используют ацил-*n*-фенилендиамин [170], аминифенилмочевину [171], 4-аминонафтостирил [172], аминобензотриазол [173], аминобензанилид [174] или аминотерефталанилид [175]. Подобным же образом хлорангидриды моноазокрасителей аминобензойная кислота \rightarrow 2-гидрокси-3-нафтарилид конденсируют с тяжелыми аминами [176]. Красные, фиолетовые и синие тетракисазопигменты можно получить при взаимодействии диамина с 2 моль карбоксилхлорида дисазокрасителя с хлорангидридными группами типа: амин \rightarrow амин \rightarrow 2-гидрокси-3-нафтойная кислота [177].

Описаны также пигменты, содержащие сульфамидные связи, которые образуются при применении тех же методов, что и в случае карбоксиамидных связей [178]. Например, азопигмент сульфаниловая кислота \rightarrow 2-гидрокси-3-нафтанилид с помощью хлористого тионила превращают в сульфохлорид и затем вводят в реакцию с *o*-толидином. Образующийся пигмент имеет алый цвет.

За последнее время разработаны новые методы связывания двух моноазосоединений. Согласно патенту [179] очень прочный к миграции красный пигмент можно получить при взаимодействии *N,N'*-ди(гидроксиметил)мочевины с азопигментом *m*-хлоранилин \rightarrow 2-гидрокси-3-нафтоил-*o*-анизидин в серной кислоте при низкой температуре. Как сообщается, две молекулы исходного азопигмента в процессе реакции объединяются через мостик $-CH_2NHCONHCH_2-$, который связывает бензольные ядра азосоставляющих.

Реакция диамина $H_2N-Y-NH_2$ с 2 моль моноазопигмента 3-аминофталевой ангидрид \rightarrow 2-гидрокси-3-нафтарилид приводит к пигментам общей формулы XXXII, описанным в ряде патентов [180]. Диамином может быть этилендиамин, *n*-фенилендиамин, бензидин, 4,4'-диаминодифенилметан и т. д. Процесс проводят в *o*-дихлорбензоле при 150 °C. Образующиеся красные пигменты очень прочны к свету, миграции и нагреванию



Взаимодействие аминазокрасителей с дихлортриазинами, широко применяемыми для получения красящих веществ, открывает дополнительные возможности синтеза пигментов. Описан [181] красный пигмент для крашения вискозы в массе. Он получается из 2,6-дихлор-4-(*o*-хлор)фенокси-1,3,5-триазина и 2 моль аминазосоединения, синтезированного восстановлением красителя: *n*-нитроанилин \rightarrow 2-гидрокси-3-нафтоил- α -нафтиламин.

Уретановые пигменты образуются [182] при взаимодействии диизоцианата с 2 моль гидроксинафтарилидного азокрасителя, имеющего гидроксигруппу спиртового характера в диазо- или азосоставляющей.

АЗОПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ НАФТОЛСУЛЬФОКИСЛОТ

Этот класс пигментов, игравших значительную роль в течение полувека, включает множество (около 70) красных и оранжевых лаков, а также несколько тонеров [183]. Большинство из них потеряло значение, и в общем в настоящее время используется лишь около 20 представителей. Некоторое практическое применение

находят только два лака и один тонер. Азосоставляющими для них служат либо 2-нафтолсульфокислота, сочетающаяся в положение 1, либо 1-нафтолсульфокислота, сочетающаяся в положение 2.

Производные β-нафтолсульфокислот

Промежуточными продуктами для синтеза пигментов этой группы служат главным образом 2-нафтол-6-сульфокислота (кислота Шеффера) и 2-нафтол-3,6-дисульфокислота (Р-кислота). Существует только одно производное 2-нафтол-8-сульфокислоты (Кроценновой кислоты) и одно — 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты (Г-кислоты). Нафтолтрисульфокислота в синтезе пигментов не применяется.

Лаки и тонеры рассматриваемой серии приведены ниже:

		Дiazосоставляющая	Азосоставляющая
Пигмент оранжевый	18 (15 970)	Анлин	Кислота Шеффера
	19 (15 990)	о-Хлоранилин	»
Кислотный оранжевый	16 (16 011)	о-Толуидин	»
	17 (16 020)	м-Ксилидин	»
Пигмент желтый	104 (15 985)	Сульфаниловая кислота	»
Протравной красный	60 (15 975)	Антралиловая кислота	»
Кислотный красный	25 (16 050)	Нафтионовая кислота	Кроценновая кислота
	26 (16 150)	м-Ксилидин	Р-кислота
	17 (16 180)	α-Нафтиламин	»
Пигмент красный	60 (16 105)	Антралиловая кислота	»
Кислотный красный	27 (16 185)	Нафтионовая кислота	»
Пигмент красный	61 (24 830)	Диаминотрифенилметан	»
	62 (23 295)	м-Толуидин	»
Кислотный красный	73 (27 290)	4-Аминоазобензол	Г-кислота

В Colour Index не всем представителям этой группы присвоен пигментный номер. Однако для определенных кислотных и протравных красителей делается указание на их применение в качестве лаков.

Пигмент оранжевый 18 представляет собой кальциевый тонер (в Colour Index он ошибочно указан как бариевое производное). Еще 15 лет назад он имел важное значение, но в настоящее время, так же как и Пигмент оранжевый 19, почти не применяется. Следует отметить, что сульфогруппа в β-нафтольном ядре оказывает еще более неблагоприятное влияние на светопрочность, чем в случае нахождения ее в diazosоставляющей. Это одна из причин, с которой связано снижение практического значения пигментов рассматриваемой группы.

Однако два производных Р-кислоты сохраняют свое значение и в настоящее время. Более важный из них — Кислотный красный 26 (Ксилидиновый пунцовый или алый 2R). Его бариевый лак имеет яркий красный цвет. В США производство этого лака превышает 272 т в год. Другим важным лаком является Пигмент красный 60 или Пигмент алый 3В. Он имеет яркий синевато-красный цвет, относительно прочен к свету, но его красящая способ-

ность значительно ниже требуемой для современных типографских красок. 15 лет назад фирмой FBy было выпущено два лака, не упомянутых выше, — тонеры Гелио прочного красного R и Гелио прочного красного 3В. Азосоставляющей для них также служит Р-кислота, а в качестве diazosоставляющих применяют соответственно 2,4,5-трихлоранилин и 4-хлор-2-аминодифениловый эфир. Дисулопроизводные — Пигменты красные 61 и 62 почти вышли из употребления. Дисулообразующей красного 61 является 4,4'-диамино-2,2',5,5'-тетраметилтрифенилметан.

Производные α-нафтолсульфокислот

Тонеры и лаки этой серии получают на основе 1-нафтол-5-сульфокислоты, 1-нафтол-4-сульфокислоты (кислота Невиль—Винтера) или 1-нафтол-8-бензамидо-3,5-дисульфокислоты (Бензоил-К-кислота).

Ниже представлены эти лаки и тонеры, их названия и номера по Colour Index:

		Дiazосоставляющая	Азосоставляющая
Кислотный красный	34 (14 720)	Нафтионовая кислота	1-Нафтол-4-сульфокислота
Пигмент красный	54 (14 830)	α-Нафтиламин	1-Нафтол-5-сульфокислота
	65 (18 020)	м-Хлоранилин	Дихлорбензоил-К-кислота
	66 (18 000)	м-Толуидин	Бензоил-К-кислота
	67 (18 025)	о-Анидин	Дихлорбензоил-К-кислота
Пигмент фиолетовый	8 (18 005)	α-Нафтиламин	Бензоил-К-кислота

Так как Гелио красный BL (CI 14810) на основе о-толуидина в качестве diazosоставляющей потерял значение, единственным производным 1-нафтол-5-сульфокислоты, применяемым в практике, является Пигмент красный 54. Этот пигмент, хорошо известный под названием Гелио бордо, производится в основном в форме кальциевого тонера. Однако сообщалось [184] о применении марганцевого тонера. Гелио бордо представляет интерес благодаря его привлекательному оттенку и низкой стоимости. Он имеет еще практическое значение, которое, однако, постепенно снижается из-за умеренной прочности пигмента.

Пигменты красные 65, 66 и 67, а также фиолетовый 8 представляют собой бариевые лаки или тонеры Антозинов [6, с. 546], красителей, известных уже с 1912 г. В качестве азосоставляющих для красных 65 и 67 применяют 2,4- или 2,5-дихлорбензоил-К-кислоту. Пигменты обладают ярким оттенком, но выпуск их в настоящее время невелик.

ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫЕ ПИГМЕНТЫ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Трифенилметановые пигменты следует подразделить на три группы: а) лаки и тонеры основных красителей; б) лаки и тонеры кислотных красителей; в) щелочные синие,

В группы а и б можно включить лаки и тонеры красителей, не относящихся к трифенилметановому ряду, а представляющих собой производные ксантена или других более или менее родственных соединений [185].

Тонеры и лаки основных красителей

В течение долгого времени лаки получают осаждением основных красителей таннином на неорганическом субстрате с последующей дополнительной обработкой рвотным камнем, которая необходима для получения пигмента устойчивого к растворителям. Другие лаки готовили, используя веронскую землю, мышьяковистую кислоту или бензоат алюминия. Такие лаки представляют интерес из-за яркости их оттенков, но они обладают плохой светопрочностью, так же как и исходные красители на текстильных материалах. Поэтому эти нестойкие лаки теперь почти не применяются. Исключение составляет лак Метилового фиолетового, производство которого в США превышает 182 т в год.

Однако не следует забывать, что в настоящее время в практике широко используется несколько флуоресцентных основных красителей, особенно Родамины и Тиофлавин. Они идут для приготовления специальных лаков — флуоресцентных пигментов, при этом в качестве субстрата применяют синтетическую смолу.

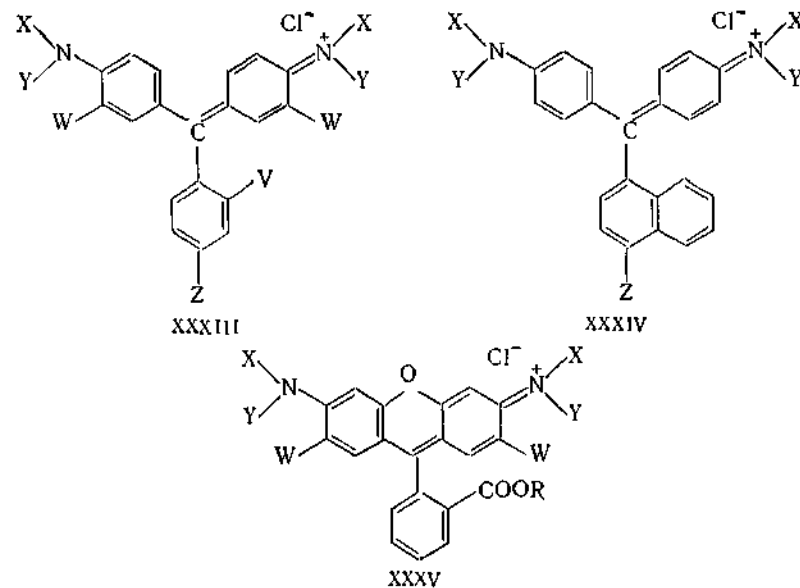
С другой стороны, основные красители употребляют для производства лаков и даже тонеров, которые, сохраняя яркость оттенка исходных красителей, значительно превосходят их по прочности к свету. В качестве осадителей при получении таких пигментов применяют комплексные кислоты: фосфорновольфрамовую (ФВК), фосфорномолибденовую (ФМК) и их ассоциат — фосфорномолибденовольфрамовую (ФМВК). Первые пигменты выпущены фирмой IG под названием Фаналевые краски. Получение их описано в [186, с. 844]. Первые представители Фаналевых красок были ФВК-лаками, содержащими в качестве субстрата гидроокись алюминия. Фаналевые экстра представляют собой ФМК-тонеры, а Фаналевые супра — ФМВК-тонеры.

Сравнительные преимущества фосфорновольфрамовой и фосфорномолибденовой кислот неоднократно обсуждались. У пигментов на основе ФМК большая красящая способность, но они значительно менее ярки и жестче по структуре, чем пигменты из ФВК. Как правило, пигменты из ФВК выцветают, а из ФМК тускнеют при облучении светом. Компромиссный вариант достигается при использовании ФМВК. Предпринятые исследования показали, что максимальная светопрочность Mo_2O_7/W_2O_7 составила от $1/3$ до $1/4$. Из сказанного становится понятным, почему ФМВК-пигментам отдается большее предпочтение. Однако в настоящее время в практике шире используются пигменты из ФМК исключительно из-за их низкой стоимости; пигменты на основе ФВК получили меньшее распространение,

Пигменты из комплексных кислот производятся во многих странах. Фирма BASF выпускает их под названием Фаналевые, другие производители присваивают им специальные наименования: Бриллфаст (JWTS), Консол (LB), Фанатон (ККК), Фастел (ICI), Форсбрайт (ABF), Галопонт (DuP), Гелиостабл (Spem), Гелмерко (CCC), Холвей и Моли (HAC), Кромал (CBC), Лампролак (Frap), Нико (NYC), Перма (BCW), Пирамид и Тропикал (MM), Сицилиан (IMP), Солар и Тинтофен (G), Симулекс (DIC).

Некоторые фирмы различают эти пигменты, снабжая соответствующие названия словами вольфрамовые, молибдаты или «перманентные» (в отличие от нестойких лаков тех же красителей). Другие производители поставляют их под теми же фабричными марками, что и другие выпускаемые ими пигменты.

Основные пигменты этой группы представлены ниже. Исходные красители имеют общие формулы XXXIII—XXXV и предназначены главным образом для полиграфической промышленности,



в которой им отдается большее предпочтение, благодаря яркости оттенка и очень высокой красящей способности. Они прочны к маслу и большинству растворителей, за исключением спиртов. Хотя пигменты и обладают умеренной светопрочностью, она значительно превышает стойкость к свету непрочных лаков. Это преимущество обуславливается адсорбцией на поверхности пигмента избытка кислотного комплекса, предохраняющего пигмент от воздействия света.

Ниже приводятся тонеры и лаки основных красителей с фосфорновольфрамовой, фосфорномолибденовой и фосфорномolibденовольфрамовой кислотами, их названия и номера по Colour Index:

		Формула	X	Y	Z	W	V	R
Красный	81 (45 160)	XXXV	C ₂ H ₅	H	—	CH ₃	—	C ₂ H ₅
	82 (45 150)	XXXV	C ₂ H ₅	H	—	H	—	H
Фиолетовый	1 (45 170)	XXXV	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—	H	—	H
	2 (45 175)	XXXV	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—	H	—	C ₂ H ₅
	3 (42 535)	XXXIII	CH ₃	CH ₃	NHCH ₃	H	H	—
Синий	1 (42 595)	XXXIV	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	—	—	—
	2 (44 045)	XXXIV	CH ₃	CH ₃	NHC ₆ H ₅	—	—	—
	3 (42 140)	XXXII	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	Cl	—
	9 (42 025)	XXXIII	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	—
	10 (44 040)	XXXIV	CH ₃	CH ₃	NHC ₂ H ₅	—	—	—
	14 (42 600)	XXXIII	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	—
Зеленый	1 (42 040)	XXXIII	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	—
	4 (42 000)	XXXIII	CH ₃	CH ₃	H	H	H	—

К наиболее важным пигментам рассматриваемой серии относятся Красный 81 — производное Родамина 6G экстра; Фиолетовый 3 из Метилового фиолетового; синий 1 из Виктории чисто-синего ВО; и Фиолетовый 1 из Родамина В. Синие 3 и 9 (Перманентные павлиньи синие) применялись в качестве «голубых» («зеленовато-синих») составляющих в красках для трехцветной печати. В настоящее время они почти полностью заменены β-формой фталоцианина голубого. То же самое произошло с Пигментом синим 8 — соосажденной смесью синего 3 и зеленого 1. Зеленые 1 и 4, соответственно представляющие производные Бриллиантового зеленого и Малахитового зеленого, почти потеряли значение и вытеснены Фталоцианинами зелеными. Однако Пигмент зеленый 2 — желтовато-зеленый пигмент, получаемый соосаждением Бриллиантового зеленого и Тиофлавина, еще широко применяется в практике. Другой желтовато-зеленый пигмент (СI Пигмент зеленый 3) производят из смеси Бриллиантового зеленого и Аурамина О. Производные Тиофлавина Т (СI Пигмент желтый 18), Фуксина (СI Пигмент фиолетовый 4) и Кристаллического фиолетового не приведены, так как имеют ограниченное применение.

Десять лет назад было выпущено несколько пигментов, являющихся производными аналогичных основных красителей и фосфорнокремневой кислоты. Следует упомянуть также медноферроцианидные лаки и тонеры основных красителей. Первыми представителями были Фаналевые М краски [186, с. 844; 187], выпущенные фирмой IG во время второй мировой войны, когда Германия не имела ни вольфрама, ни молибдена. Такие пигменты были заменителями других Фаналевых красок, уступая последним по качеству. Тем не менее они представляли практический интерес благодаря относительно низкой стоимости. Затем свойства медноферроцианидных пигментов были улучшены и выпуск их возрос. В настоящее время производятся медь-ферроцианиды Родамина 6G

экстра (СI Пигмент красный 169), Метилового фиолетового (СI Пигмент фиолетовый 27), Этилового фиолетового и Бриллиантового зеленого.

Лаки и тонеры кислотных красителей

Трифенилметановые кислотные красители широко применяются для получения фиолетовых, синих и зеленых лаков низкой светопрочности, но несколько более устойчивых, чем лаки основных красителей. Осаждение красителя в виде бариевой соли на гидроокиси алюминия в качестве субстрата не всегда приводит к образованию достаточно нерастворимого пигмента, так как исходный краситель обладает амфотерными свойствами за счет наличия аминогрупп. В связи с этим часто возникает необходимость нейтрализации основных групп с помощью танина или комплексной кислоты.

В настоящее время в практике применяется только один из лаков данной серии — Пигмент синий 24 (СI), который получают из Эриоглауцина А [186, с. 817]. Несмотря на его низкую красящую способность (высокое содержание гидроокиси алюминия), чувствительность к кислотам, щелочам и умеренную светопрочность, этот пигмент, хорошо известный под названием Лака непрочного павлиньего синего, широко используют в красках для трехцветной печати. Значение его обсуждается в статье [188]. Производство этого лака в США превышает 908 т в год. Для получения лаков в незначительном количестве идут также некоторые другие кислотные красители триарилметанового ряда: СI Кислотные фиолетовые 9 и 17, синие 7 и 104, а также зеленые 3 и 16.

Лак можно получить и из Эозина (тетрабромфлуоресцеина) [186, с. 856], но последний предпочтительнее применять для тонера — СI Пигмента красного 90, представляющего собой свинцовую соль красителя. Этот пигмент иногда называют Флоксиновым тонером (тривиальное название, так как он не является производным Флоксина). Несмотря на высокую стоимость, токсичность и низкую светопрочность, Флоксиновый тонер обладает очень ярким оттенком и широко употребляется в полиграфической промышленности в качестве «фуксиновой» составляющей в трехцветной печати. Его годовое производство в США остается на уровне 545 т.

Щелочные синие

Синтез сульфированных производных фенилированных розанилинов описан в [186, с. 827]. Щелочные синие представляют собой свободные сульфокислоты и раньше применялись для крашения шерсти. Их странное название возникло от используемых условий крашения. Щелочные синие нерастворимы в воде и масле, и эти свойства, исключительные для сульфированных красителей, позволяют использовать их в качестве пигментов.

Существует целый ряд щелочных синих, отличающихся от исходного Розанилина степенью фенилирования и числом сульфогрупп. Пигменты с большим числом фенильных ядер имеют более зеленый оттенок. Рассматриваемые красители по цвету можно подразделить на две группы: зеленые и красные. Розанилин должен содержать одну сульфогруппу. Однако сульфирование не должно приводить к снижению красящей способности и повышению чувствительности пигмента к щелочи.

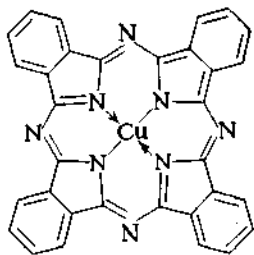
Во всех случаях щелочные синие имеют недостаточную стойкость к щелочи и мылу, не устойчивы к спирту и обладают очень умеренной светопрочностью. Тем не менее они прочны к воде, кислотам, маслу и углеводородам. Щелочные синие отличаются бронзовым блеском, и поэтому некоторые товарные наименования дополняются словами «рефлексный синий». К этой группе пигментов по Colour Index относятся Пигменты синие 18, 19, 56 и 57. Щелочные синие находят значительное применение в производстве типографских красок, главным образом черных, для тонирования газовой сажи.

ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ ПИГМЕНТЫ

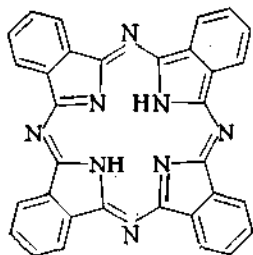
Класс фталоцианинов включает пигменты и красители, химия и свойства которых довольно подробно освещены в [186, гл. XXXVII] и в гл. IV данной книги. Тем не менее фталоцианины не могут быть исключены из настоящей главы, посвященной пигментам. Фталоцианины синие и зеленые играют особую роль в практике [189]. Хотя промышленностью выпускается очень небольшое число фталоцианиновых пигментов, объем их производства составляет около одной четверти от общего объема органических пигментов.

Фталоцианины голубые

Несомненно наиболее важный пигмент этого класса — фталоцианин меди (XXXVI), представляющий собой медный комплекс фталоцианина (XXXVII) или Безметалльного фталоцианина. Последний сам является синим пигментом, но имеет значительно меньшее применение в практике.



XXXVI



XXXVII

Полиморфные формы. Известны четыре полиморфных модификации фталоцианина меди, две из них используют для крашения. α -Форма синего цвета со слабым красноватым оттенком производится с 1935 г. β -Форму зеленовато-синего цвета начали выпускать спустя 20 лет. Технический фталоцианин меди, получаемый различными способами, находится в β -форме, но она обладает жесткой текстурой и непригодна в качестве пигмента. Чтобы сделать ее приемлемой для употребления, необходимо провести дополнительную обработку — пигментное кондиционирование, которое осуществляется одним из перечисленных способов: кислотное пастирование (растворение в концентрированной серной кислоте с последующим осаждением пигмента водой); кислотное набухание (обработка 70% серной кислотой, не растворяющей пигмент); солевой размол (сухой размол на шаровой мельнице с водорастворимой солью, которая затем удаляется промывкой). Указанные три метода кондиционирования позволяют перевести β -форму в α -форму. Для получения β -формы пигмента необходимо провести солевой размол в присутствии ароматического углеводорода или некоторых растворителей.

Две товарных формы фталоцианина меди приведены в Colour Index под названием Пигмента синего 15 (CI 74160). α -Форма производится во многих странах в значительных количествах и стоит на первом месте среди органических пигментов. Ее производство в США в 1965 г. достигло 2040 т, утроившись за 15 лет. Производство β -формы быстро растет, и в настоящее время ее выпуск составляет половину выпуска α -формы. Обе формы являются прекрасными яркими пигментами исключительного качества. Они обладают превосходной прочностью к свету, маслу, растворителям, нагреванию (вплоть до 200 °C), стойкостью к миграции и прекрасной устойчивостью по отношению к химическим реагентам.

Однако α -форма имеет недостатки, которые ограничивали область ее применения, поскольку никаких методов их исправления не найдено. Первый недостаток касается роста кристаллов, который в контакте с ароматическими углеводородами и многими другими растворителями протекает медленно при низких и быстро — при высоких температурах. Например, в краске, хранящейся в упаковке и содержащей перечисленные растворители, микрокристаллы пигмента медленно превращаются в более крупные кристаллы. Это сопровождается потерей красящей способности. Подобное явление во многих случаях сильно затрудняет использование пигмента в красках, красочных покрытиях и для крашения полимеров. При кристаллизации α -форма превращается в более стабильную β -форму. Уменьшение красящей способности объясняется относительно большей величиной медленно растущих кристаллов β -формы. Одновременно происходит и изменение цвета, так как β -форма обладает выраженным зеленым оттенком,

Второй недостаток α -формы — способность ее к флокуляции, которая заключается в агломерации частиц внутри жидкого связующего. Флокуляция наблюдается и для многих других пигментов, в том числе и для β -формы. Однако в случае последней флокуляция менее выражена. Флокуляция также влечет за собой уменьшение красящей способности, и ее трудно отличить от кристаллизации. Вместе с тем в отличие от последней флокуляция является обратимым процессом. Агломерированные частицы часто могут быть вновь диспергированы механическими способами.

За последние 20 лет были предприняты значительные усилия по производству некристаллизующихся и нефлокулирующихся фталоцианинов голубых. Очевидно, что лучший путь, позволяющий избежать кристаллизации пигмента, состоит в применении β -формы, которая не обладает таким отрицательным свойством. β -Форма с ее зеленовато-синим оттенком вполне удовлетворяет некоторые нужды (особенно в качестве «голубой» составляющей для трехцветной печати). Однако она не может заменить α -форму, если желателен синий цвет с более красным оттенком.

В связи с этим возникает необходимость в стабилизации α -формы. Чаще всего такая стабилизация достигается незначительным хлорированием фталоцианина меди. Действительно, у α -формы монохлорированного производного (CI 74250) тенденция к кристаллизации выражена гораздо меньше, чем у пигмента, не содержащего хлора, и она имеет лишь незначительный зеленоватый оттенок. Нет даже необходимости в том, чтобы все молекулы фталоцианина были бы хлорированы. В промышленности выпускаются в большей или меньшей степени стабилизированные монохлорированные и «полухлорированные» фталоцианины голубые. Частичное хлорирование можно проводить различными способами на разных стадиях производства пигмента [190].

Другие методы стабилизации заключаются в использовании при получении пигмента небольших количеств *N*-гидроксифенилфтальмида [191], фенилацетонитрила [192], ангидрида пиромеллитовой кислоты [193], 4-бензонлфталевого ангидрида [194] или ангидрида пиридин-2,3-дикарбоновой кислоты [195]. Согласно некоторым патентам α -форму можно стабилизировать путем обработки хлорангидридами [196]. Влияние подобных химических методов модифицирования на оттенок пигмента невелико.

Выпускаются торговые марки, не имеющие тенденции ни к кристаллизации, ни к флокуляции. Стабилизация α -формы в них достигается добавкой нескольких процентов фталоцианинового производного другого металла, особенно фталоцианина олова [197]. В некоторых патентах описываются подобные смеси со фталоцианинами алюминия, магния, марганца, железа, кобальта, титана и ванадия [198].

Для предотвращения только одной флокуляции к пигменту можно примешивать бензоат алюминия [199] или трет-бутилбен-

зоат алюминия, который вызывает меньшую потерю красящей способности [200]. Можно также использовать сульфоталоцианины [201]. Эффективны обработки параформальдегидом [202] или гдиоксалем [203]. Наконец, в соответствии с некоторыми патентами, в молекулу фталоцианина полезно введение таких групп, как $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ или $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ [204].

Вследствие большого разнообразия методов стабилизации и специальных составов для различных целей число марок фталоцианинов голубых чрезвычайно велико.

Безметалльный фталоцианин (XXXVII). Пигмент синий 16 (CI 74100) имеет гораздо меньшее значение. Он имеет зеленовато-синий цвет, и его иногда называют Фталоцианиновым павлиньим синим. Этот пигмент применялся главным образом в красках для трехцветной печати, но в настоящее время почти полностью вытеснен β -формой фталоцианина меди, которая имеет меньшую стойкость и более яркий оттенок.

Лаки и тонеры. Также обладают зеленовато-синим оттенком, получают из сульфированного фталоцианина меди (CI Пигмент синий 17). В противоположность тому, как это показано в Colour Index, лаки и тонеры чаще всего производят из дисульфопроизводного (CI 74180), а не трисульфопроизводного (CI 74200) фталоцианина меди.

Фталоцианины зеленые

Главным фталоцианином зеленым является Пигмент зеленый 7 (CI 74260), который с теоретической точки зрения представляет гексадекалорфталоцианин меди. В действительности промышленный продукт содержит 14—15 атомов хлора. Он обладает такой же превосходной прочностью, что и фталоцианин меди, который служит исходным продуктом для его синтеза. Пигмент зеленый 7 несомненно относится к наиболее важным зеленым пигментам. Его производство в США за последние пять лет возросло в два раза и в настоящее время составляет 1816 т. Этот пигмент стоит на втором месте после Пигмента синего 15.

Пигмент зеленый 7 не подвержен кристаллизации, но склонен к флокуляции. Разработаны нефлокулирующие марки. Пигмент зеленый 7 выпускается в промышленности под очень большим числом товарных марок, которые относительно мало различаются по оттенку, так как пигмент не дает полиморфных модификаций. Предпринимались попытки получения пигмента в форме, имеющей небольшой желтоватый оттенок [205].

Пигмент зеленый 37 (CI 74255) — октахлорфталоцианин меди синтезируют из дихлорфталевого кислоты. Этот пигмент с выраженным синим оттенком имеет ограниченное применение.

Потребность в желтовато-зеленых пигментах в настоящее время удовлетворяется главным образом выпуском смешанных бромхлорфталоцианинов меди. Первым среди них был Гелиогеновый

виридиновый Y (G) [206], производство которого было начато в 1959 г. Подобные пигменты, выпускаемые теперь многими странами, приводятся в Colour Index под индексом Пигментов зеленых 36, 38, 41, 43 и 44. Формула 74265, приписанная в Colour Index Пигменту зеленому 36, соответствует гексабромдекахлорфталоцианину меди. Однако товарные продукты содержат только 14—15 атомов галогена, из которых в случае менее желтоватых марок 4—5, а для более желтоватых марок 11—12 атомов брома. Полибромфталоцианин меди с 14—16 атомами брома описан в патенте [207] и имеет желто-зеленый цвет. Описан также гексадекафторфталоцианин меди [208].

Другим известным уже давно желтовато-зеленым пигментом является безметалльный полихлорированный фталоцианин (CI 74120). Он производится только фирмой BASF и носит название Гелиогеновый зеленый 5G.

Промышленно выпускаются желтовато-зеленые пигменты, представляющие смесь фталоцианина с другим пигментом. Для текстильной печати применяют смеси Пигментов зеленых 7 и 10. Другие смесевые составы получают осаждением сульфопталоцианина меди на неорганическом желтом титаново-никелевом пигменте, например Пигмент зеленый 25. Наиболее важным смесевым пигментом является Пигмент зеленый 13, первая торговая марка которого получила название Хромастралевого зеленого (ICI). В настоящее время выпускается множество других марок Пигмента зеленого 13, которые образуются при соосаждении сульфопталоцианина меди и желтого свинцового крона. Соотношение исходных компонент для разных марок различно, но все составы содержат преобладающее количество свинцового крона, так как его красящая способность ниже красящей способности фталоцианина.

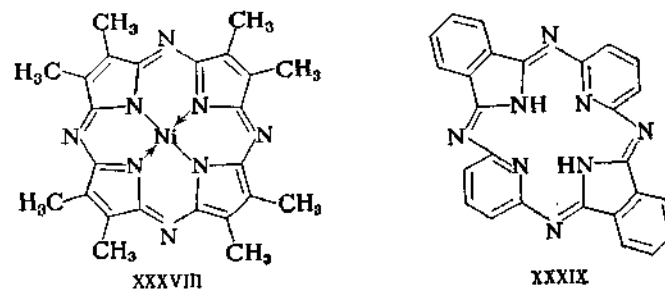
Родственные пигменты

Предпринимались большие усилия по расширению цветовой гаммы фталоцианиновых пигментов. Однако исследования показали, что этот класс способен охватить только синие и зеленые цвета. Были получены пигменты и иных оттенков. Их строение аналогично строению фталоцианинов.

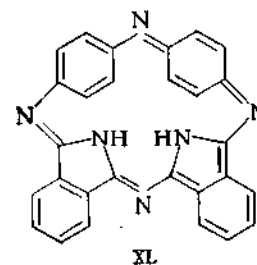
Фталоцианин (XXXVII) представляет собой тетрабензопорфиразин. Разработаны методы синтеза порфиразинов, не содержащих бензольных ядер. Например, октаметилпорфиразин может быть получен из диметилмалеинового ангидрида. Никелевый хелат этого красителя представляет пурпурный пигмент (XXXVIII) [209].

В случае гемипорфиразиновых производных возможность расширения цветовых оттенков еще больше. Эти макроциклические соединения по строению подобны порфиразинам, но вместо четырех пиррольных ядер они содержат только два. Гемипорфиразины

можно получить реакцией фталодинитрила, или лучше 1,3-диминоизоиндолина, с диамином. Индолиновое производное известно как «предшественник фталоцианина». На основе его и 2,6-диаминопиридина Элвиджем и Линстедом [210] был получен оранжево-красный краситель (XXXIX). Металлические хелаты такого красителя описаны в патенте [211] и являются пигментами от более или менее выраженного коричневатого-оранжевого до зеленого цветов. В том же патенте [212] приводятся аналогичные пигменты, при синтезе которых вместо диаминопиридина применяют 3,5-диамино-1,2,4-триазол или 3,5-диамино-1-фенил-1,2,4-триазол



Ароматические диамины также использовались для получения гемипорфиразинов, которые не способны превращаться в металлические хелаты вследствие недостатка двух электронодонорных атомов азота. Такие гемипорфиразины были получены Линстедом на основе *m*-фенилендиамина или 2,7-диаминонафталина и эквивалентных количеств 1,3-диминоизоиндолина [213]. Согласно патенту [214] макроциклические пигменты образуются при взаимодействии 1 моль диамина с 2 моль фталодинитрила. Например, если диамином служит 4,4'-диаминодифениламин, то получается коричневый коринфский пигмент (XL).



Ни один пигмент рассматриваемой серии не применяется в практике. Красные пигменты высокого качества, в которых ощущалась необходимость, в конце концов были найдены в других химических классах.

АНТРАХИНОНОВЫЕ, ИНДИГОИДНЫЕ И РОДСТВЕННЫЕ ИМ ПИГМЕНТЫ

К наиболее старым пигментам этого класса относятся полиоксидантрахиноновые лаки. Однако в настоящее время наибольший интерес для практики представляют «кубовые пигменты». Эти необычно названные продукты — кубовые красители, специально полученные для применения в качестве пигментов. Они включают не только производные антрахинона и антрацена, но и производные перилена, перинонов и индигоидные красители [215].

Антрахиноновые лаки

Для получения лаков применялись некоторые диоксидантрахиноны или полиоксидантрахиноны (протравные красители). Используются также их сульфированные производные (кислотные красители). Некоторые лаки, применяющиеся и в настоящее время, их названия и номера по Colour Index и исходные красители приводятся ниже:

Красный	83 (58 000)	Ализарин	
	84 (58 210)	3-Сульфопурпурин	
	Фиолетовый 5 (58 055)	6 (58 060)	2-Сульфохинозарин
		7 (58 065)	6-Сульфохинозарин
	12 (58 050)	2,6-Дисульфохинозарин	
Синий	20 (58 225)	Хинозарин	
	52 { (63 010) (52 015)	2-(<i>п</i> -Сульфо)фенокси-3-сульфохинозарин	
		Ализарин сафирил В	
		Метиленовый голубой	

Как правило, все лаки являются производными алюминия. Пигмент красный 83 (Крапплак) представляет алюминиево-кальциевый комплекс ализарина [186, с. 939]. За прошедшие 20 лет он в основном потерял свое былое значение. В настоящее время наиболее важным является Пигмент фиолетовый 5. Несколько особый лак — Пигмент синий 52 или Гелио прочный морской RLW (FBy) — образуется на основе кислотного и основного красителей.

Антрахиноновые пигментные красители

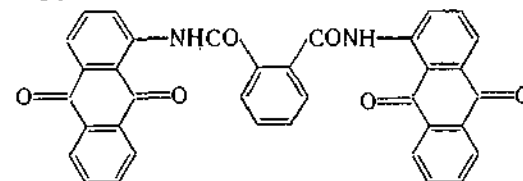
Данная группа включает некоторые старые пигменты, относящиеся к бензамидоантрахинонам. Такие классические пигменты потеряли значение в практике. CI 60515 еще применяется для крашения вискозного шелка в массе (Люксантоловый желтый FG, BASF). Пигмент желтый 23 устарел. В 1956 г. получен патент [216] на 1-(3,5-дихлор)салициламиноантрахинон, как на прочный золотисто-желтый пигмент.

Ниже приведены классические антрахиноновые пигментные красители, их названия и номера по Colour Index:

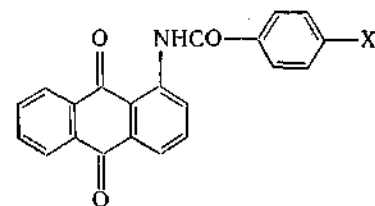
Люксантоловый желтый	(60 515)	1-Бензамидоантрахинон
Кубовый желтый	3 (61 725)	1,5-Бис(бензамидо)антрахинон
Пигмент желтый	23 (60 520)	1-Салициламиноантрахинон
Пигмент красный	85 (63 350)	1,5-Бис(бензамидо)-4-гидроксиантрахинон
	89 (60 745)	1-Бензамидо-4-гидроксиантрахинон

За последние 15 лет предприняты исследования с целью получения пигментов с лучшими свойствами по сравнению с вышеупомянутыми. Под названием Ациламинового желтого выпущено фталамидное производное 1-аминоантрахинона (XLI). Этот пигмент особенно хорошо зарекомендовал себя для текстильных материалов (Тонер Текстильного желтого Y-5776, HAR). Соединению XLI и его производным от желтого до красного цветов посвящено большое число патентов [217]. В патентах [218] описаны аналогичные пигменты-диамиды других кислот.

Ацилирование 1-аминоантрахинона 2-хлорформил-1-аминоантрахиноном приводит к красному пигменту, устойчивому к свету и миграции [219]. Во многих патентах заявлено о пигментах, имеющих такую же прочность, несмотря на наличие только одного антрахинонового ядра. Некоторые из них образуются при ацилировании 1-аминоантрахинона 4-фталамидобензоилхлоридом [220] или 4-хлорформилфталамидом [221]. Другие пигменты имеют общую формулу XLII, в которой X = —CONHR, —COOC₆H₄—NHCOR или —NHCOR [222]. Ацилирование 2-аминофлуоренона 2-хлорформил-1-аминоантрахиноном дает красный пигмент [223]. Описаны диаминоантрахиноны, диацилированные галогенбензоилхлоридами [224] или 2-хлорформилфлуореноном [225]. Приводятся пигменты от желтого до фиолетового цветов. Их оттенок зависит от положения ациламиньогрупп и наличия других заместителей



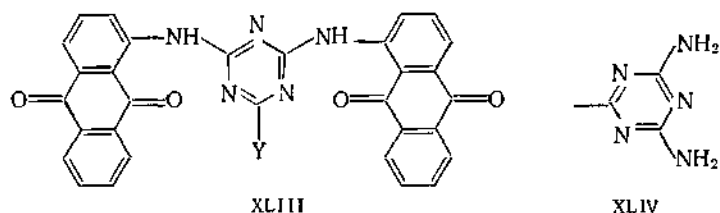
XLI



XLII

Предшествующие патенты касаются пигментов, содержащих амидные связи, значение которых было уже показано на примерах пигментов других химических классов. Исходя из этого предлагается использовать в качестве пигментов (особенно для пластмасс) циануровые производные аминоантрахинонов. Некоторые из таких продуктов были известны еще раньше, другие появились только в последнее время. Большинство из них имеют общую формулу XLIII, в которой антрахиноновые ядра могут содержать другие заместители. R может быть NH₂ или NHR [226]; замещенной или незамещенной фенильной группой [227] или OPh [228]. Пигменты этой серии окрашены от желтого до синего цветов. Рекомендуются [229] N-замещенные аминоантрахиноны, содержащие диаминотриазинильную группу (XLIV). Такие пигменты от оранжевого до фиолетового цветов очень прочны к свету и растворителям.

Красные пигменты образуются при взаимодействии 2 моль 1-аминоантрахинона с 2,4-дихлорхиназолином [230] или 1,5-диаминоантрахинона с 2 моль о-нитрохлорбензола [231]



Кубовые пигменты — производные антрахинона и антрона

Хотя вышеупомянутые пигменты можно перевести в куб, большинство из них не могут быть использованы для крашения текстильных материалов. «Кубовыми пигментами» чаще всего называют кубовые красители, которые на протяжении продолжительного времени применялись для крашения текстильных материалов и теперь используются в качестве пигментов. До 1950-х годов в практике употреблялись только некоторые из них (индиго, индантрон, флавантрон), и то в ограниченном масштабе. Применению кубовых красителей в качестве пигментов, несмотря на их превосходную прочность, как правило, препятствовали высокая стоимость и низкая красящая способность. Поскольку кубовые красители производились для крашения текстильных материалов, они фактически не имели ни должной для пигментов чистоты, ни физической формы.

Потребность в пигментах высокого качества для новых сфер их применения (окраска автомобилей, крашение пластмасс) привело к необходимости отбора пигментов среди кубовых красителей и улучшения их свойств. Этим вопросам около 15 лет назад было

посвящено большое число исследований. Особенно интенсивные работы проводились в США [232].

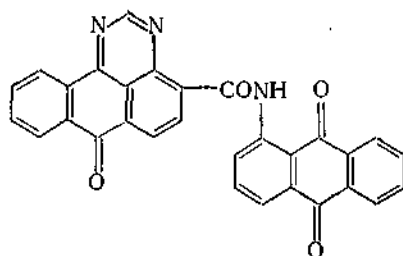
Превращения кубовых красителей в истинные пигменты можно достигнуть хорошо известными методами пигментного кондиционирования, например соевым размолом и кислотным пастированием. В патентах описаны также специальные методы кондиционирования. Один из них состоит в разбрызгивании щелочного раствора лейкопроизводного в окисляющий раствор, в котором происходит осаждение пигмента в мелкодисперсном состоянии [233]. Перевод красителя в пигмент можно проводить путем размола на шаровой мельнице в присутствии изопрпилового спирта [234] или с твердым органическим соединением, например гексахлорэтаном [235]. После кислотного пастирования можно проводить переосаждение в насыщенный раствор с сульфидом железа, меди или цинка [236]. В патентах [237] предложены горячие обработки в органических средах, например о-дихлорбензоле.

Некоторые классические кубовые пигменты в настоящее время уже применяются в практике как пигменты. Однако в Colour Index приводятся неполные сведения о пигментных формах красителей. Около 20 таких пигментов относится к производным антрахинона или антрона.

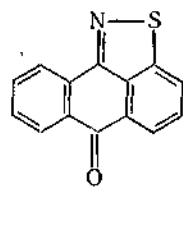
Ниже приведены главные антрахиноновые и антроновые кубовые красители, их названия и номера по Colour Index. В скобках даны названия, под которыми эти красители упоминаются в [186]:

Кубовый желтый	1 (70 600) 20 (68 420)	Флавантрон; с. 1130 Антрапиримидиновый желтый (формула XLV)
Пигмент оранжевый	40 (59 700)	Пирантрон (Индантреновый золотисто-оранжевый G; с. 1090)
Кубовый оранжевый	2 (59 705) 4 (59 710) 15 (69 025)	Дибромпирантрон (Индантреновый оранжевый RRT; с. 1093) Трибромпирантрон (Индантреновый оранжевый 4R; с. 1093) Антримидный оранжевый (Индантреновый золотисто-оранжевый 3G; с. 1033)
Кубовый коричневый	3 (69 015)	Антримидный коричневый (Индантреновый коричневый FFR; с. 1037)
Пигмент красный	168 (59 300)	Дибромантантрон (Индантреновый ярко-оранжевый RK; с. 1096)
Кубовый красный	10 (67 000) 13 (70 320) 35 (68 000)	Оксазолонный красный (Индантреновый красный FVB; с. 1044) Бисэтилпирозолантрон (Индантреновый рубиновый R; с. 1137) Акридоновый красный (Индантреновый красный RK; с. 1057)
Пигмент фиолетовый	31 (60 010)	Хлорированный изовиолантрон; с. 1118
Кубовый фиолетовый	9 (60 005)	Бромированный изовиолантрон; с. 1118
Пигмент синий	21 (69 835) 22 (69 810) 21 (69 825)	Хлорированные индантроны; с. 1077
Кубовый синий	6 (69 825)	
Пигмент синий	60 (69 800)	
Кубовый зеленый	1 (59 825)	Индантрон; с. 1068 Диметоксивиолантрон; с. 1110

Представленные выше пигменты имеют превосходную светопрочность даже в случае окрасок светлых тонов. Индантреновый синий и Флавантреновый желтый производятся в настоящее время в форме пигментов очень высокого качества с прекрасной устойчивостью к растворителям и миграции. Они пригодны для всех целей, их применение ограничивается только высокой стоимостью. Антрапиримидиновый желтый (XLY) имеет привлекательный зеленовато-желтый цвет и употребляется при окраске автомобилей, хотя не очень устойчив к растворителям. Дибромантантрон (Пигмент красный 168) имеет яркий красно-оранжевый цвет, но обладает низкой миграционной устойчивостью. Этот же недостаток присущ и хлорированным изовиолантронам (Пигмент фиолетовый 31), выпускаемым в нескольких товарных формах, различающихся степенью хлорирования пигмента. Хлорированные индантроны, различающиеся между собой содержанием хлора, представляют синие пигменты, используемые в эмалях горячей сушки. В Colour Index при перечислении этих пигментов вкралась некоторая путаница. Зеленватый оттенок имеет CI 69810, а красноватый — CI 69825



XL



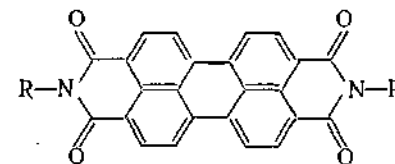
XLVI

В качестве пигментов в патентах рекомендуются новые производные антрахинона и антрона, но они пока не выпускаются промышленностью. Особенно многочисленны желтые, оранжевые и красные производные тиазолантрона (XLVI) [238]. Интересно отметить также триантримид бордо [239], нафталиминотриазиноантрахиноновый синий [240], антрапиримидиновый оранжевый [241], антрапиридиновые фиолетовые и красные [242], фталоилкарбазольные желтые, оранжевые и красные [243], фталоилдобензотиофеновые желтые и красные [244], дифталоилфенотиазиновые фиолетовые [245], антрахинонакридиновый желтый [246], антрахинонбис-тиохромоновые красные [247], диантронэтиленовые синие [248].

Периленовые производные

К рассматриваемой серии относятся красные пигменты, являющиеся димидами перилен-3, 4, 9, 10-тетракарбоновой кислоты общей формулы XLVII. Среди таких производных существует

несколько кубовых красителей [249]. Два из них наряду с новыми продуктами заняли место среди периленовых пигментов



XLVII

Один из наиболее важных представителей данной серии — Кубовый красный 29 (CI 71140; первоначальное название Индантреновый алый R), в котором R — *n*-метоксифенил. Это прекрасный яркий алый пигмент. Другой более новый пигмент алого цвета очень близок по химическому строению — Пигмент красный 123 (CI 71145) [250]. Он является гомологом Кубового красного 29, R = *n*-этоксифенил. Важный Пигмент красный 149 (R = 3,5-диметилфенил) запатентован в 1956 г. [251].

Кубовый красный 23 (CI 71130), для которого R = CH₃, известен под названием Индантреновый красный GG и применяется в настоящее время как каштановый пигмент [252]. Перилимид (R = H) теперь используется не как кубовый краситель, а как пигмент цвета бордо. Получению пигментных форм этого красителя посвящено несколько патентов [253].

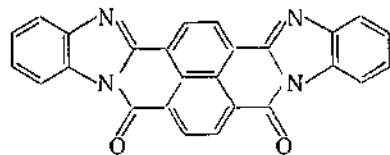
Перечисленные пигменты, особенно три последних, отличаются превосходной светопрочностью, имеют прекрасную миграционную устойчивость и очень полезны для крашения поливинилхлорида, несмотря на высокую стоимость. Кроме того, они исключительно прочны к нагреванию. Это свойство позволяет использовать их для крашения полиамидов, плавящихся при 280 °С.

Периленовые производные интенсивно исследуют. Большой ряд красных пигментов получен при взаимодействии перилентетракарбоновой кислоты с различными ароматическими [254] и алифатическими [255] аминами, аминопиридинами [256], аминофенолами [257], аминоазобензолами [258], гидразинами, гидразидами и семикарбазидами [259].

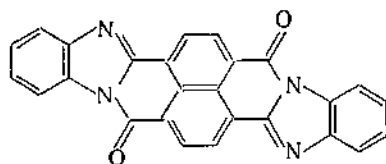
Периноновые пигменты

Ассортимент пигментов этой серии представлен главным образом двумя производными: Периноновым оранжевым, который является *транс*-1,4,5,8-нафтоиленбис(бензимидазолом) (XLVIII) и его *цис*-изомером — Периноновым красным (XLIX). Эти два продукта получают при взаимодействии нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты с *o*-фенилендиамином. Они долгое время

использовались как кубовые красители для текстильных материалов



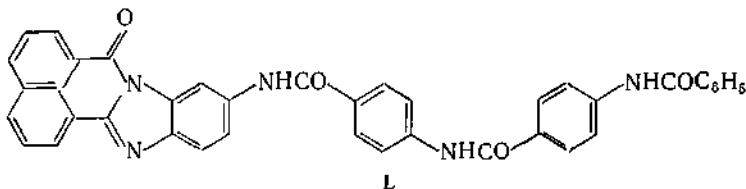
XLIX



XLVIII

Наиболее важен Периноновый оранжевый, который очень прочен к нагреванию, растворителям и миграции. Его применяют для крашения поливинилхлорида, в эмульсионных красках и в текстильной печати. Он обладает очень хорошей светопрочностью, за исключением низкоинтенсивных окрасок. Периноновый красный неустойчив к растворителям и менее интересен.

Среди многочисленных производных перинона, рекомендованных в качестве пигментов, можно упомянуть нитрозамещенные желтый *транс*-изомер и оранжевый *цис*-изомер [260], а также подобные несимметричные соединения [261]. Реакция перилентетракарбонной кислоты с *орто*- или *пери*-диаминами дает фиолетовые или синие периноновые пигменты [262]. Особый интерес представляют периноновые пигменты на основе нафталевой кислоты [263]. Среди них можно указать желтый пигмент (L), описанный в патенте фирмы S. В патенте [264] сделаны заявки на иминофталопериноны, а также на производные перимидин-6,7-дикарбонной или 4,5-диаминонафталевой кислот [265].



L

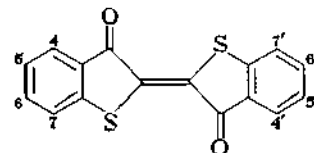
По данным патентов прочность к нагреванию у подобных периноновых пигментов такая же, как и у периленовых красных. В большом числе патентов они предложены для крашения полиамидных волокон в массе, формирование которых осуществляется при температуре плавления полимера.

Индигоидные и тиоиндигоидные пигменты

Индиго (CI Кубовый синий 1, CI 73000) представляет определенный интерес как пигмент вследствие его нерастворимости в большинстве растворителей и очень хорошей прочности к свету и нагреванию (несмотря на тенденцию к сублимации). В связи с

этим Индиго еще находит применение в практике, особенно для окраски резины и крашения искусственного шелка в массе в голубой цвет. Недостаток этого пигмента состоит в чувствительности к восстановлению под действием вискозы.

В качестве синих пигментов также использовались галогенпроизводные индиго, но в настоящее время они потеряли практическое значение. Наоборот, некоторые галогенсодержащие тиоиндиго (LI) признаны как ценные пигменты. Сюда относятся красные и фиолетовые пигменты, три из которых, кроме этого, применяются в качестве кубовых красителей для текстильных материалов [266]



LI

Типичные тиоиндигоидные пигменты, их названия и номера по Colour Index представлены ниже:

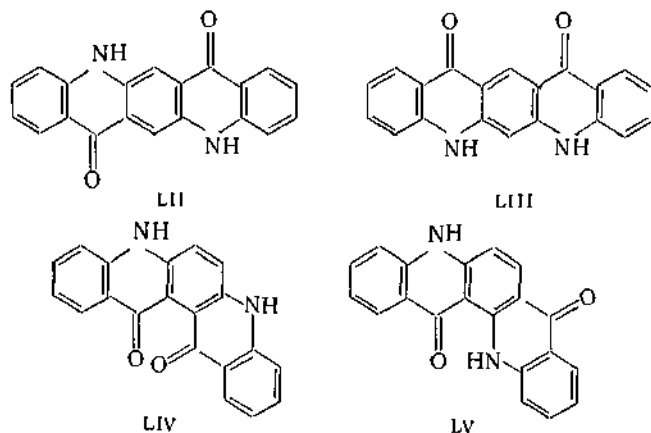
Пигмент красный	86 (73 375)	6,6'-Дибром-4,4'-диметил
	87 (73 310)	7,7'-Дихлор
	88 —	4,4',7,7'-Тетрахлор
Кубовый красный	1 (73 360)	6,6'-Дихлор-4,4'-диметил
	(73 390)	7,7'-Дихлор-4,4'-диметил
Кубовый фиолетовый	2 (73 385)	5,5'-Дихлор-7,7'-диметил
	3 (73 395)	5,5'-Дихлор-4,4',7,7'-тетраметил

Ценное качество перечисленных пигментов заключается в яркости их оттенка. Наиболее широкое применение находят Тиоиндиго красно-фиолетовый RH (CI Кубовый фиолетовый 2) и Тиоиндиго ярко-розовый (CI Кубовый красный 1). Однако они не являются самыми лучшими пигментами, так как не очень устойчивы к растворителям и имеют лишь умеренную светопрочность в низкоинтенсивных окрасках. Большой прочностью обладают тиоиндигоиды, замещенные в 4,4',7,7'-положениях: Тиоиндиго красно-фиолетовый Y или Каштановый (CI 73390) и особенно Тиоиндиго красно-фиолетовый B или бордо (CI Пигмент красный 88) [232]. Последнему приписывают [267] высокую миграционную устойчивость и исключительную светопрочность даже в малоинтенсивных окрасках.

За исключением интересной работы к подбору индигоидных пигментов, вряд ли можно назвать существенные достижения в этой области. Однако следует отметить, что в 1963 г. описаны производные изоиндиго, например красный пигмент, получаемый реакцией *о*-фенилендиамина с фенилимидом дихлормалеиновой кислоты [268].

Хинакридоновые пигменты

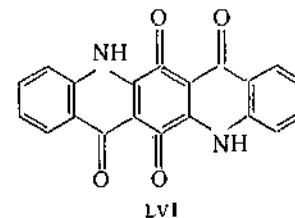
Несмотря на то, что хинакридоны были известны уже долгое время, первые хинакридоновые пигменты выпущены только в 1958 г. Они представляют дикетопроизводные хинолиноакридинов или хинакридинов [269]. Известны четыре типа хинакридонов. Из них два относятся к линейным (LII) и (LIII) и два к ангулярным производным (LIV) и (LV)



Линейное соединение LII красного цвета является основным пигментом этой подгруппы. Его точное название — 7,14-диоксо-5,7,12,14-тетрагидрохинолино[2,3-*b*]акридин или хино[2,3-*b*]акридин-5,12-дигидро-7,14-дион. Более краткое наименование — линейный *n*-*N,N'*-хинакридон или линейный *транс*-хинакридон, или даже просто хинакридон. Соединение LIII имеет желтый цвет и называется линейным *m*-*N,N'*-хинакридоном, или линейным *цис*-хинакридоном, или, чаще всего, изохинакридоном. Ангулярные хинакридоны LIV и LV также окрашены в желтый цвет.

Первое соединение этой подгруппы было получено Ниментовским [270] в 1896 г. реакцией 2 моль антралиновой кислоты с 1 моль флороглюцина. Оно является гидроксипроизводным ангулярного хинакридона (LV) и окрашен в желтый цвет. В 1960 г. Ульман и Мааг [271] провели реакцию 2 моль антралиновой кислоты с 1 моль *n*-дибромбензола и после циклизации в серной кислоте получили желтый продукт, которому они приписали формулу LII. На самом деле синтезированное соединение было ангулярным хинакридоном (LIV). В 1918 г. Леснянский [272] получил коричнево-желтый хинакридондион (LVI) циклизацией бензохинондиантралиновой кислоты в серной кислоте. Необходимый промежуточный продукт был синтезирован из бензохинона и 2 моль антралиновой кислоты. В связи с этим Леснянскому приписывают откры-

тие линейного *транс*-хинакридонового производного



В 1921 г. Эккерт и Зайдель [273] получили изохинакридон (LIII) последовательными обработками 4,6-дианилинизофталевой кислоты хлоридами фосфора (V) и алюминия. Наконец, в 1925—1935 гг. Либерману [274] удалось получить линейный *транс*-хинакридон, исходя из 2,5-дианилинотерефталевой кислоты. Лучшее всего реакция протекает при сплавлении этого продукта с борной кислотой при 320 °С. Аналогичным путем Анничковым, студентом Либермана, был синтезирован большой ряд замещенных хинакридона (LII).

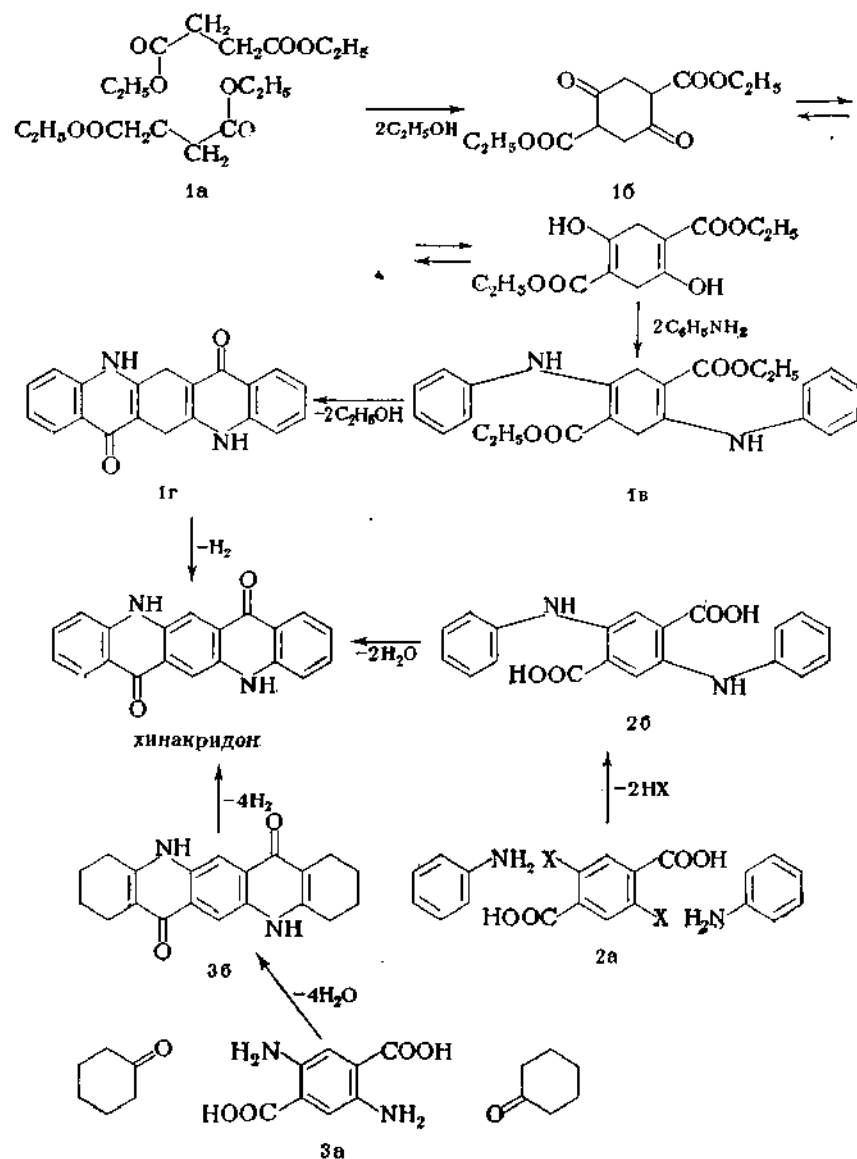
С тех пор химия хинакридонов начинает успешно развиваться, но никому не приходит мысль использовать эти соединения в качестве пигментов. Впервые это было предложено Струве на примере красного линейного *транс*-хинакридона. Ему же принадлежит разработка промышленного метода производства этого продукта. Струве удалось открыть полиморфизм и разработать методы пигментного кондиционирования, приводящие к различным формам. Первые патенты были взяты в 1955 г. [275]. Пигменты выпускались под названием Монестралевых красных и Монестралевого фиолетового. Это обозначение предполагало, что разработанные пигменты имеют такую же выдающуюся прочность, как и фталоцианины. Наименование Монестралевых в США было изменено на Синквазия. В последующие годы интерес к хинакридонам со стороны других производителей значительно возрос и было предпринято большое число исследований этого класса пигментов. Они касались главным образом линейного *транс*-хинакридона и его замещенных. Однако в патентах упоминаются также изохинакридон, ангулярный хинакридон и многие родственные соединения.

Получение линейных *транс*-хинакридонов

Разработано несколько методов синтеза хинакридонов. Одна группа процессов включает циклизацию 2,5-диариламинотерефталевых кислот, их эфиров или аналогичных производных дигидротерефталевой кислоты. В последнем случае за циклизацией должна следовать стадия дегидрирования. Во второй группе процессов, которые будут обсуждаться ниже, сначала проводится синтез *транс*-хинакридонхинона, а затем восстановление.

Общая схема получения незамещенного хиначридона из производных терефталевой кислоты представлена на схеме 1.

Схема 1



Согласно первым патентам [275] реакция 2 моль диэтилового эфира янтарной кислоты (1a) в присутствии этилата натрия при-

водит к образованию диэтилового эфира сукциниянтарной кислоты или 2,5-бис(этоксикарбонил)циклогексан-1,4-диона (16). При взаимодействии 16 с 2 моль анилина в присутствии солянокислого анилина образуется диэтиловый эфир 2,5-дианилино-3,6-дигидротерефталевой кислоты (1b). Реакция осуществляется в дауртерме А — смеси дифенила и дибензофурана. Затем соединение 1b циклизуется при нагревании в указанном растворителе при 250°C в атмосфере азота. Образующийся дигидрохиначридон (1c) отделяют разбавлением реакционной массы этанолом и окисляют в хиначридон *m*-нитробензолсульфокислым натрием при нагревании в этаноле или этиленгликоле.

В патентах описано множество разновидностей этого метода. В соответствии с одностадийным процессом [276] соединение 1c образуется непосредственно из 16 и анилина в полифосфорной кислоте. Возможен также прямой синтез хиначридона из 1b, если стадию циклизации в полифосфорной кислоте проводить одновременно с окислением образующегося промежуточного продукта хлоранилом [277]. Конечную стадию дегидрирования продукта 1c можно также осуществить, применяя полисульфид, хлоранил или антрахинонсульфокислоту [278]. Окисление проводят и воздухом в присутствии антрахинона в качестве катализатора [279]. Последовательность стадий можно изменить и провести сначала окисление 1c хлоранилом, а потом циклизацию [280].

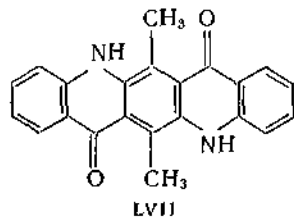
Второй промышленный метод синтеза хиначридона предусматривает в качестве исходного продукта 2,5-дигалогентерефталевую кислоту (2a), в которой X = Cl или Br. Эта кислота или ее диэфир вводится в реакцию с избытком анилина с целью получения 2,5-дианилинотерефталевой кислоты (26) или ее диэфиров [281]. По некоторым патентам конденсацию соединения 2a с анилином проводят в буферном растворе водного этиленгликоля в присутствии ацетата меди и иодида калия [282]. Двухстадийный процесс дает возможность осуществить последовательную конденсацию двух различных ариламинов с образованием асимметричных хиначридонов.

Разработано множество процессов перевода 2,5-диариламинотерефталевых кислот (26) или их эфиров в хиначридоны. Циклизацию проводят при нагревании в среде, содержащей конденсирующий агент, который может быть расплавленной смесью хлоридов алюминия и натрия [283] или хлоридом алюминия в трихлорбензоле, нагретом до кипения [284]. Сообщается, что образующийся хиначридон не требует никаких дополнительных обработок и сразу пригоден для использования в качестве пигмента. Пигментная форма также образуется, если реакцию проводить в полифосфорной кислоте, которая выполняет роль среды и циклизующего агента [285]. Судя по патентам, хорошие выходы наблюдаются при применении бензоилхлорида в *o*-дихлорбензоле [286] или нитробензоле [287]. Вместо бензоилхлорида применяют фосген [288]. Кроме этого,

предложено использовать фталевый ангидрид [289], хлорокись фосфора в нитробензоле [290]. Циклизующим агентом может также служить концентрированная серная кислота, но при этом протекает сульфирование хиначридона. Однако десульфирование легко осуществить при нагревании в разбавленной серной кислоте [291]. Циклизацию можно проводить в расплавленном бисульфате щелочных металлов [292]. Судя по патенту [293], хороший выход наблюдается в случае хлоруксусной кислоты и этиленгликоля, содержащего небольшое количество серной кислоты. Предложено [294] проводить процесс в присутствии фтористоводородной кислоты под давлением.

Третий метод получения хиначридона описан в патенте [295] (см. схему 1). Он заключается в конденсации 2,5-диаминотерефталевой кислоты (3а) с избытком циклогексанона в присутствии серной кислоты с образованием октагидрохиначридона (3б). Последний затем подвергается дегидрированию пиролизом.

Существует специальный метод получения 6,13-замещенных линейных *транс*-хиначридонов [296]. Например, 6,13-диметилхиначридон (LVII) образуется при взаимодействии 2,5-диметил-1,4-дибромбензола с 2 моль антралиновой кислоты. При отсутствии 2,5-заместителей этот простой метод приводит к угловарному хиначридону типа LIV, аналогичному хиначридону, полученному Ульманом и Маагом исходя из *p*-дибромбензола



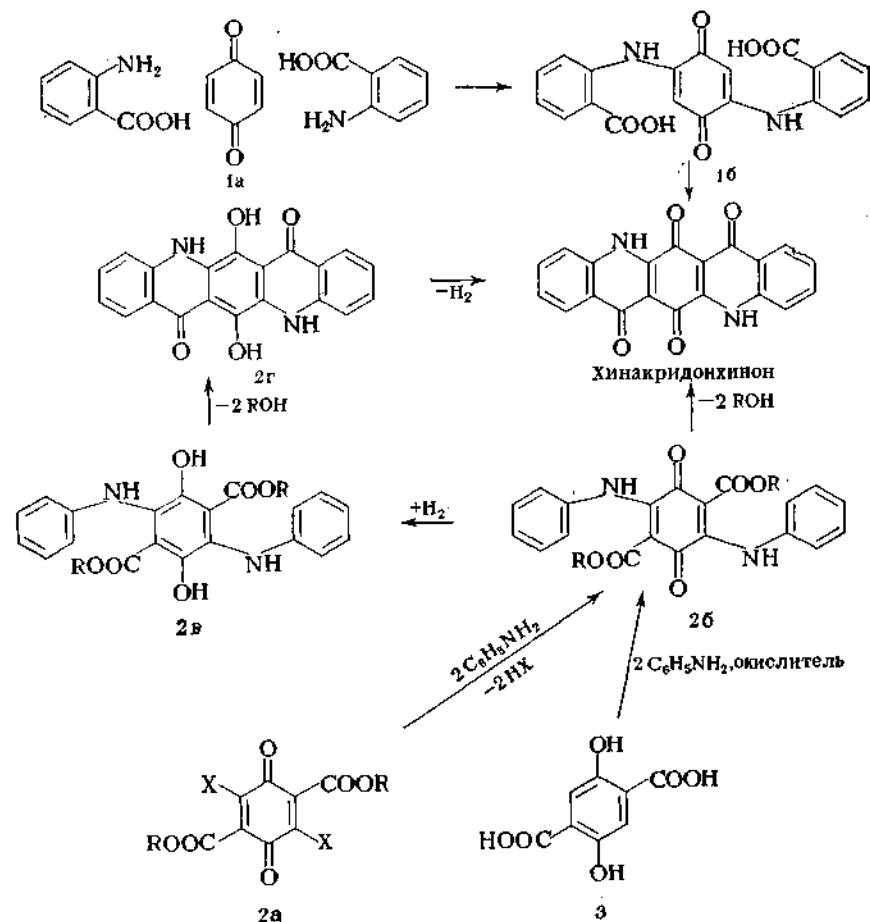
Получение линейных *транс*-хиначридонхинонов и их восстановление

На схеме 2 представлены различные методы получения хиначридонхинона (LVI). В наиболее старом методе, открытом Леснянским, сначала конденсируют 2 моль антралиновой кислоты с 1 моль *p*-бензохинона (1а), при этом образуется 2,5-бис(*o*-карбоксиванилино)-1,4-бензохинон (1б). Реакцию можно проводить при нагревании в этаноле или уксусной кислоте. Однако такая окислительная конденсация требует избытка бензохинона (2 моль), переходящего в гидрохинон.

Чтобы избежать этого неудобства, в опубликованном недавно патенте [297] реакцию предложено проводить в водном метаноле в присутствии окислителя — хлората натрия и катализатора — пятиоксида ванадия. Циклизацию 1б в хиначридонхинон можно осу-

ществить при нагревании в серной, полифосфорной кислотах [298] или в нитробензоле с хлористым тионилем [297].

Схема 1



Второй метод включает циклизацию 2,5-дианилино-3,6-дикарбокси-1,4-бензохинона (26; R = H) или его эфира (R = C₂H₅). По сравнению с первым он позволяет легко получить замещенные хиначридонхиноны, так как при синтезе 26 вместо анилина в реакцию можно вводить различные ариламины. Соединение 26 получают при нагревании 2,5-дигалоген-3,6-бис(этоксикарбонил)-1,4-бензохинона (2а; X = Cl или Br) с избытком анилина в среде этанола [299]. Согласно патенту [300] продукт 26 образуется с хорошим выходом при окислительной конденсации 2,5-диокситерефталевой

кислоты (3) с 2 моль анилина в присутствии ванадата аммония. В качестве исходного продукта можно также использовать 2,5-бис(этоксикарбонил)циклогександион-1,4 (16 на схеме 1). Его хлорируют и затем арамируют [301].

Если $R = C_2H_5$, то циклизация 26 в хинакридонхинон протекает при температуре около $250^\circ C$ в таком растворителе, как даутерм А. Если $R = H$, замыкание кольца можно осуществить в концентрированной серной кислоте или при действии хлористого тионила в нитробензоле в присутствии пиридина.

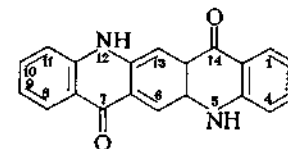
Третий метод [302] состоит в циклизации диэтил-2,5-дигидрокси-3,6-дианилинотерефталата, который легко образуется при восстановлении 26 ($R = C_2H_5$) в спиртовой среде гидросульфитом натрия. Замыкание цикла соединения 2в происходит при нагревании в атмосфере азота, в хлорнафталине при $250^\circ C$ образуется интенсивно окрашенный хинакридонгидрохинон (2г). Окисление его, например, *m*-нитробензолсульфокислым натрием в водно-спиртовой щелочи приводит к конечному хинакридонхинону. Описанный метод позволяет избежать побочной реакции, которая в случае второго метода иногда имеет место при циклизации (образование трифенодиоксазин-9,10-дикарбоксилата, см. стр. 361).

Хинакридонхинон может быть также получен окислением хинакридона или 6,13-дигидрохинакридона. Наоборот, хинакридонхинон можно восстановить в хинакридон. Этот метод пригоден для получения последнего.

Восстановление предложено осуществлять в различных условиях, используя мелкоизмельченные металлы [303]. Наиболее удобна цинковая пыль, которая применяется в расплавленной смеси хлоридов алюминия и натрия. Вместо поваренной соли используют также хлорид калия, формиат натрия, мочевины или ацетамид. Превосходные выходы хинакридона наблюдаются в случае, если восстановление проводят при $80^\circ C$ в смеси хлорида алюминия и мочевины или при $45^\circ C$ в смеси хлорида алюминия и ацетамида. Реакция хорошо протекает и при использовании цинковой пыли и едкого натра. В этом случае восстановление проводят в среде водного спирта при $200^\circ C$ под давлением. В результате образуется смесь хинакридона и дигидрохинакридона. Для повторного окисления дигидрохинакридона необходима обработка *m*-нитробензолсульфокислым натрием. Наконец, хинакридонхинон можно восстановить цинком в 70% серной кислоте при комнатной температуре. Для завершения восстановления реакцию смесь нагревают при $100^\circ C$. Хинакридон образуется с хорошим выходом. Иные результаты получены восстановлением медным порошком в 70% серной кислоте при $130^\circ C$. В этом случае образуется красно-фиолетовый пигмент, которому приписано строение 6,13-дигидрокси-6,13-дигидрохинакридона. В аналогичных условиях получают 6-гидроксихинакридон — фиолетово-красный пигмент [304].

Свойства линейных транс-хинакридоновых пигментов

Свойства незамещенного хинакридона (LVIII) в общем напоминают свойства фталоцианинов: превосходная прочность к свету и большинству химических агентов, нерастворимость в органических растворителях и во всех обычных дисперсионных средах, хорошая стойкость к нагреванию вплоть до $165^\circ C$



LVIII

Для такой простой и относительно небольшой молекулы (молекулярная масса 312) подобная устойчивость, и прежде всего ее нерастворимость, до некоторой степени удивительны. Эти замечательные свойства, весьма вероятно, объясняются межмолекулярной

ассоциацией за счет водородных связей между группами $N-H$

и $O=C$. Действительно, известно, что 5,12-диметилхинакридон, не имеющий водородных атомов у азота, растворим в спирте. Диметильное производное хинакридона может существовать только в кетонной форме и по спектральным характеристикам сильно напоминает незамещенный хинакридон. Это подтверждает, что последний имеет кетонную структуру (LVIII), а не енольную, как можно было бы ожидать.

Известно большое число линейных транс-хинакридонов, содержащих заместители в ароматических ядрах. Они окрашены от оранжевого до пурпурного цветов. Общие их свойства одинаковы со свойствами незамещенного хинакридона. Некоторые различия наблюдаются в светопрочности, которая зависит от природы и положения заместителей. Замещенные хинакридоны получают теми же методами, что и незамещенные, исходя из 2,5-диариламинотерефталевых кислот, содержащих заместители в ариламиновой части молекулы или в 3,6-положениях остатка терефталевой кислоты.

Хинакридоны, синтезируемые вышеуказанными методами, как правило, не могут быть непосредственно использованы в качестве пигментов и должны подвергаться специальной обработке. Чаще всего пигментное кондиционирование включает размол на шаровой мельнице с хлоридом натрия в присутствии небольшого количества органического растворителя. Пигмент затем промывают кипящей разбавленной кислотой. Описаны и другие методы обработки, приводящие к мелкодисперсному пигменту. Например, пигмент с мягкой текстурой получается при размоле на шаровой мельнице с ацетоном в отсутствие соли [305] или при мокром размоле с мелкими кусками мрамора в присутствии гликоля до достижения подходя-

щей вязкости [306]. Технический хинакридон может быть также размолот с безводным хлоридом алюминия, сульфатом аммония и тетрагидроэтиленом. В результате образуется синий комплекс, который затем разлагают разбавленной кислотой и получают пигмент с высокой интенсивностью [307].

В зависимости от способа кондиционирования могут быть получены различные кристаллические формы пигмента, так как хинакридоны обладают полиморфными свойствами. Лучше всего изучен полиморфизм незамещенного хинакридона. С помощью метода рентгеноструктурного анализа установлено, что хинакридон дает по крайней мере четыре различных кристаллических формы.

Технический хинакридон, получаемый многими способами, находится в α -форме. Он не изменяет формы после размолота на шаровой мельнице с хлоридом натрия в отсутствие растворителя или после растворения в концентрированной серной кислоте при 10°C с последующим осаждением ледяной водой [275]. Проведение указанных обработок превращает другие формы хинакридона в α -форму. α -Форма окрашена в синевато-красный цвет, но не применяется как пигмент из-за низкой устойчивости к растворителям. Контакт с растворителями благоприятствует ее переходу в γ -форму.

К вырабатываемым промышленностью пигментным формам относятся красновато-фиолетовая β - (Хинакридоновый фиолетовый) и красная γ -формы. Они очень устойчивы к растворителям и имеют превосходную прочность. В Colour Index они приведены под общим названием Пигмент фиолетовый 19 (CI 46500). Имеется две разновидности Хинакридонового красного: непрозрачная (красный Y) и прозрачная (красный B). Эти две марки различаются между собой главным образом размером частиц, непрозрачная форма более дисперсна. Известны также резинированные хинакридоны, в частности содержащие гидрированный резинат кальция [275]. Резинирование повышает прозрачность.

β и γ -Формы могут быть получены из необработанного хинакридона размолотом в шаровой мельнице с хлоридом натрия в присутствии небольшого количества подходящего растворителя. Ксилол и *o*-дихлорбензол приводят к β -форме, а диметилформамид — к γ -форме [275].

Некоторые методы получения β -формы включают растворение технического хинакридона и последующее осаждение — растворение в метилсерной кислоте при 20—25°C и осаждение водой [308]; растворение в концентрированной серной кислоте, перемешиваемой при 65°C с толуолом, и осаждение в кипящую воду [309]. Можно сначала получить темно-синюю натриевую соль путем растворения хинакридона в 2-метоксиэтанол с едким натром и затем осадить β -форму разбавленной минеральной кислотой [310]. Если необработанный хинакридон растворить в полифосфорной кислоте при 75—80°C и затем при 45°C быстро добавить этанол,

то в осадок выпадает β -форма. Если этанол, применяемый для осаждения, добавлять медленнее, то образуется γ -форма [311].

γ -Форма получается при нагревании технического хинакридона или другой полиморфной формы в органической среде, например в кипящем диметилформамиде [275], хинолине при 180°C [312], этаноле под давлением при 150°C [313], *n*-крезоле при 150°C [314] или 2-пирролидоне [315]. Эта форма может быть также получена окислением дигидрохинакридона кислородом в среде 2-пирролидона при 180°C [316].

Окисление обычного дигидрохинакридона (α -формы) *m*-нитробензолсульфоокислым натрием в водном метаноле дает β -форму хинакридона. Если окисление проводить в водном этиленгликоле в присутствии пиридина, то образуется γ -форма [317]. В одном из методов исходным продуктом служит дигидрохинакридон (β -форма), получаемый циклизацией диэтил-2,5-дианилинодигидротерефталата в тетраметилсульфоне при 250°C. Окисление его *m*-нитробензолсульфоокислым натрием приводит к γ -форме хинакридона [318].

Кроме обычной γ -формы известна также более прозрачная «модифицированная γ -форма», имеющая слабо-желтоватый оттенок. Она мало отличается от обычной γ -формы по ИК-спектру и рентгеноструктурным данным. Ее получают обработкой хинакридона в *N*-метилпирролидоне при 200°C [319] или в диметилсульфоксиде при 150°C [320]. Кроме этого, существует красная δ -форма, которая образуется при сублимировании необработанного хинакридона при 425°C под вакуумом [321].

Выпускаемые промышленностью незамещенные β - и γ -хинакридоновые пигменты особенно подходят для эмалей горячей сушки (окраска автомобилей), а также для крашения поливинилхлорида и других пластмасс. Сообщается о том, что хинакридон повышает пластичность полипропилена даже при соотношении 5:10000, которое дает очень слабое красное окрашивание [322].

Хотя хинакридоновый красный обладает высокой светопрочностью, его устойчивость к свету при малоинтенсивных окрасках не так безупречна (пигмент темнеет). Светопрочность можно увеличить путем осаждения на нем небольших количеств гидроокиси никеля, основного карбоната никеля [323] или карбоната марганца [324]. Судя по патенту [299], лучшей защиты от ультрафиолетового излучения можно достигнуть введением в пигмент 5% *N*, *N'*-дифенил-*n*-фенилендиамин [325].

Хинакридоны имеют тенденцию к флокуляции в красках. В соответствии с патентом [326] этот недостаток можно преодолеть введением *o*-карбоксибензамидометильных групп. Для получения *o*-карбоксибензамидометилхинакридона хинакридон растворяют в концентрированной серной кислоте, затем при 35°C добавляют фталимид и параформальдегид. После разбавления водой выпа-

дает модифицированный пигмент, имеющий слабо-желтоватый оттенок по сравнению с необработанной γ -формой.

Выпущено несколько замещенных линейных *транс*-хинакридонов, в частности синевато-красный 2,9-диметилхинакридон (С1 Пигмент красный 122), известный как Хинакридон фуксиновый. Он применяется для тех же целей, что и незамещенный хинакридон, и особенно интересен для крашения полиамидов в массе [327]. Этот синевато-красный пигмент получается при циклизации 2,5-ди-*n*-толуидинтерeftалевоy кислоты или ее эфира под действием хлорида алюминия или полифосфорной кислоты. Его текстура улучшается при нагревании в этаноле при 125 °С под давлением [328]. Пигмент красный 122 также существует в нескольких полиморфных формах [329]. В недавно опубликованных патентах описаны две новых формы [330]. Желтовато-красная получается циклизацией в трихлорбензоле при 313 °С в присутствии *n*-толуолсульфокислоты или при нагревании синеватой формы в диметилформамиде. «Супержелтоватая» форма получена обработкой других форм в специальных условиях.

Дихлор- и тетрахлорзамещенные хинакридоны довольно хорошо изучены. Они окрашены в оранжевый и красный цвета. К этой серии, вероятно, относится выпускаемый в промышленности Хинакридоновый оранжевый. 2,9-Дихлорхинакридон проявляет полиморфные свойства [331]. Образование α -, β - или γ -формы при циклизации 2,5-ди-*n*-хлоранилинотерeftалевоy кислоты зависит от того, применяется ли в реакции полифосфорная или серная кислота, а также от концентрации последней. Различные обработки дают возможность перевода одной формы в другую. Галогенпроизводные хинакридонов получают главным образом из 2,5-дианилинотерeftалевых кислот, содержащих атомы галогена в анилиновом остатке. Следует также упомянуть 6,13-дихлорхинакридон — яркий синевато-красный пигмент, образующийся из 2,5-дианилино-3,6-дихлортерeftалевоy кислоты [332] или же хинакридонхинона [333]. С другой стороны, хлорирование хинакридона хлоридом серы в присутствии хлорида алюминия приводит к контактированию декахлорхинакридоном от желтого до красного цветов [334]. Прямое бромирование в серной кислоте дает фиолетовые полибромхинакридоны [335].

В патенте [336] описан фиолетово-красный 3,10-бис(трифторметил)-хинакридон. Приводятся также многие другие замещенные хинакридоны, особенно некоторые красные и оранжевые диметоксипроизводные [337], несколько красных и красно-фиолетовых динитропроизводных, оранжево-коричневый 3, 4, 10, 11-дибензохинакридон [полученный из 2,5-бис(нафтиламино)терeftалевоy кислоты] и др. Описано незначительное число асимметричных производных. Среди симметричных хинакридонов наиболее известны 2,9-, 3,10- и 4,11-дизамещенные. Сообщается, что 4,11-дизамещенные менее прочны к свету, чем хинакридоны, содержащие

заместители в 2,9-положениях [325]. С другой стороны, опубликован патент [338] на азохинакридоны с высокой интенсивностью цвета.

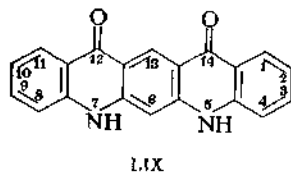
Хинакридонхинон (LVI), получение которого показано на схеме 2, представляет коричневатожелтый пигмент. Он прочен к нагреванию и пригоден для крашения пластмасс. Однако его светопрочность в низкоинтенсивных окрасках мала. Прочность к свету можно значительно повысить введением *N*, *N'*-дифенил-*n*-фенилендиамина [301]. Хинакридонхинон может давать металллические хелаты при нагревании с ацетатами никеля, меди или цинка в диметилформамиде. Хелаты являются красными, оливковыми и желтыми пигментами с очень высокой светопрочностью. Сообщается [339], что комплексообразование носит межмолекулярный характер, при этом металл связан ковалентно с атомами азота двух молекул пигмента и координационно с хиноновыми атомами кислорода.

Хинакридоны способны образовывать друг с другом твердые растворы [340]. Их можно получить нагреванием смеси хинакридонов в кипящем диметилформамиде или размолотом смеси с солью на шаровой мельнице и последующей обработкой диметилформамидом на холоду. Цвет твердых растворов отличается от цвета простой физической смеси исходных составляющих. Твердые растворы могут быть более яркими и обладать большей светопрочностью. Они представляют собой смесевые кристаллы, отличающиеся по рентгеноструктурным данным от кристаллов составляющих. Твердые растворы такого типа выпускаются как товарные формы. Полагают, что Хинакридоновый алый получается из незамещенного хинакридона и дихлорхинакридона. Хинакридоновый каштановый представляет собой твердый раствор незамещенного хинакридона и хинакридонхинона. Его можно также получить при совместном синтезе составляющих окислением дигидрохинакридона в подходящих условиях [341]. Наконец, подобные смесевые пигменты образуются из различных физических форм химически идентичных хинакридонов. Например, определенный интерес представляет пигмент на основе α - и β -форм 2,9-диметоксихинакридона [342].

Другие хинакридоны

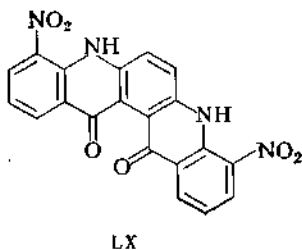
Желтые пигменты получены из линейного *цис*-хинакридона или изохинакридона (LIX) и его производных, содержащих заместители в крайних кольцах. Синтез их проводят, исходя из 4,6-диариламиноизофталевоy кислот, эфиров или хлоридов. Циклизацию можно осуществить при нагревании в полифосфорной кислоте; содержащей некоторое количество серной кислоты [343]; с помощью бензоилхлорида в нитробензоле [344] или в расплаве бисульфатов [292]. Другие методы включают конденсацию циклогексана с 4,6-диаминоизофталевоy кислотой в серной кислоте и

последующее дегидрирование образующегося октагидроизохинакридона (аналогично 36 на схеме 1) [295].



Известны три кристаллические формы изохинакридона — α , β , γ [345]. В качестве желтых пигментов применяют только β - и γ -формы, которые, однако, обладают недостаточно высокой светопрочностью. Прочность к свету можно повысить введением *N,N'*-дифенил-*l*-фенилендиамин [301]. Утверждается, что производные, например 2,9-диметилизохинакридон, отличаются большей прочностью к повторному нанесению и миграционной устойчивостью [343]. Однако ни один из этих пигментов не производится.

Ангулярный динитрохинакридон (LX), описанный в 1956 г. [346], — оранжево-желтый пигмент. Для его синтеза сначала проводят реакцию *l*-фенилендиамина с 2 моль 2-бром-3-нитробензойной кислоты в этиленгликоле при 125 °C в присутствии ацетата меди и безводного карбоната калия. Продукт реакции затем подвергают циклизации в хлорокиси фосфора

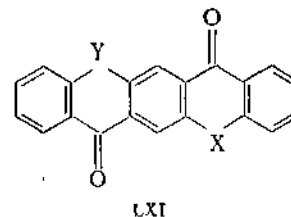


Родственные пигменты

Ценные свойства хинакридонов стимулировали исследования по изучению подобных пигментов, в которых обе NH-группы гетероколец (или только одна из них) замещены на атом кислорода или серы. Некоторые соединения такого типа были получены в 1921 г. Эккертом и Зайделем [273] и в 1934 г. Либерманом [347].

Наиболее широко изучены линейные *транс*-соединения общей формулы LXI. Хромоноксантон ($X = Y = O$, известный под названием «диксантон», представляет собой желтый пигмент. Согласно

патенту [348], в котором описаны также некоторые его производные, хромоноксантон получается циклизацией 2,5-дифенокситерефталевой кислоты в полифосфорной кислоте. Промежуточный продукт образуется при конденсации 2,5-дибромтерефталевой кислоты с фенолятом калия



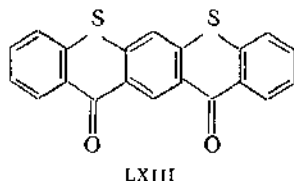
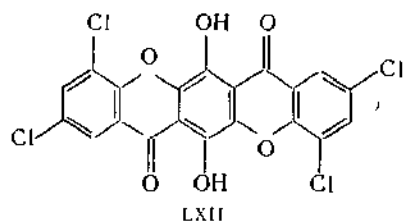
Тиохромоноксантон ($X = Y = S$), также известный как «дитиохинакридон» и «бензо-бис-тиахромон», является ярким золотисто-желтым пигментом. Его получение включает взаимодействие 2,5-дихлор- или дибромтерефталевой кислоты с тиофенолятом калия, стадию циклизации и последующее пигментное кондиционирование [349]. Описано много желтых, оранжевых и красных пигментов подобного строения, в синтезе которых вместо тиофенола используют его замещенные.

Тиохромоакридон ($X = NH$, $Y = S$) — ярко-оранжевый пигмент — получают циклизацией 2-анилино-5-фенилтиотерефталевой кислоты в полифосфорной кислоте. Синтез необходимого промежуточного продукта включает взаимодействие 2-хлор-5-нитротерефталевой кислоты с тиофенолом, последующую замену нитрогруппы на атом хлора (восстановление, диазотирование, реакция Зандмайера) и, наконец, реакцию с анилином. Большое число замещенных тиохромоакридонов описано в патенте фирмы ICI [350]. Они охватывают широкую гамму цветов от желтого до пурпурного. Эти пигменты должны подвергаться кондиционированию теми же методами, которые используют для хинакридонов. Светопрочность тиохромоакридонов может быть улучшена посредством осаждения на них гидроокиси или основного карбоната никеля [351]. Рассматриваемые пигменты могут образовывать между собой и с хинакридонами интересные твердые растворы [352].

В 1959 г. получены [353] полихлорпроизводные 6,13-дигидрохромонхромонксантона. Яркий красный пигмент (LXII) образуется из диэтил-2,5-дихлор-1,4-бензохинон-3,6-дикарбоксилата реакцией с 2,4-дихлорфенолом, последующим восстановлением хинонового производного и замыканием цикла. Получены также красные и красные с синеватым оттенком аналогичные тиосоединения.

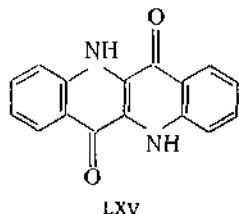
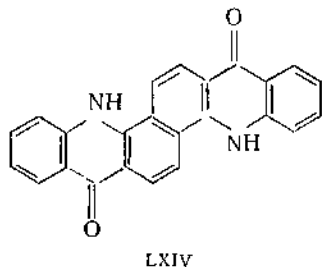
В 1961 г. синтезированы *цис*-тиохромоотиохрононы [354]; незамещенный продукт LXIII — желтый пигмент — образуется

циклизацией 4,6-бис(фенилтио)изофталевой кислоты



В 1962 г. [355] описаны аналогичные хинакридонам соединения с такими же двумя гетероциклами, но имеющие вместо центрального бензольного кольца нафталиновый остаток. Такие акридоноакридоновые производные окрашены в цвета от желтого до оранжевого. Незамещенное соединение LXIV получается из 1,5-бис(*o*-карбоксиханилино)нафталиндиметилового эфира. Циклизация протекает при обработке бензоилхлоридом в нитробензоле при 150 °С. Образующийся после кислотного пастирования зеленовато-желтый пигмент мог бы представить интерес для производства типографских красок и крашения пластмасс.

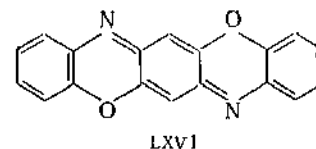
В патенте [356] заявлено о хинолонохинолоновых (эпиндолидионовых) соединениях, имеющих по сравнению с хинакридонами на одно кольцо меньше. Простейший (LXV) является пигментом интенсивно-желтого цвета с превосходной прочностью. Он образуется при взаимодействии диметилдигидроксифумарата с 2 моль анилина в кипящем метаноле в присутствии солянокислого анилина. Продукт реакции затем циклизуется в даутерме А при 250 °С или в полифосфорной кислоте при 150 °С.



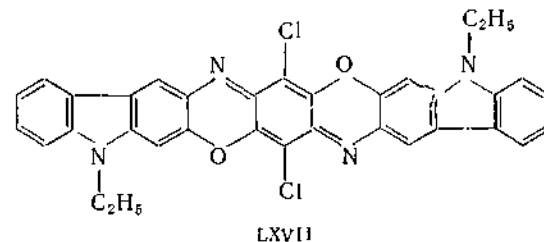
Диоксазиновые пигменты

Трифенодиоксазин (LXVI) сам по себе мало интересен, но некоторые его производные, известные еще с 1928 г. [357], обладают выдающимися свойствами. Первыми соединениями этого класса, нашедшими применение в практике, были красители для хлопка (С1 Прямые синие 106, 107, 108, 109, Прямой фиолетовый 54)

[186, с. 301]



Детально описан [186] синтез Сириусового Супра синего FFRL (С1 Прямой синий 108). Исходным продуктом для его получения служит 3-амино-*N*-этилкарбазол, 2 моль которого вводят в реакцию с 1 моль хлоранила; образовавшийся промежуточный диимин затем циклизуют в диоксазин (LXVII). После сульфирования приходят к прямому красителю для хлопка



Нерастворимое диоксазиновое производное LXVII предполагалось производить в качестве пигмента под названием Пигмент прочно-фиолетовый R. Однако его выпуск был задержан из-за трудностей, связанных с получением подходящей пигментной формы. В 1952 г. разработан метод улучшения качества пигмента, который заключался в обработке нитробензолом и *m*-нитробензолсульфо кислотой [358]. Спустя некоторое время пигмент поступил в продажу под названием Перманентного фиолетового R (FH). В настоящее время он широко известен как Карбазоловый диоксазиновый фиолетовый и выпускается многими фирмами мира. В Colour Index он значится как Пигмент фиолетовый 23. Однако точная его формула CI 51319 была приведена только в 1965 г. [359].

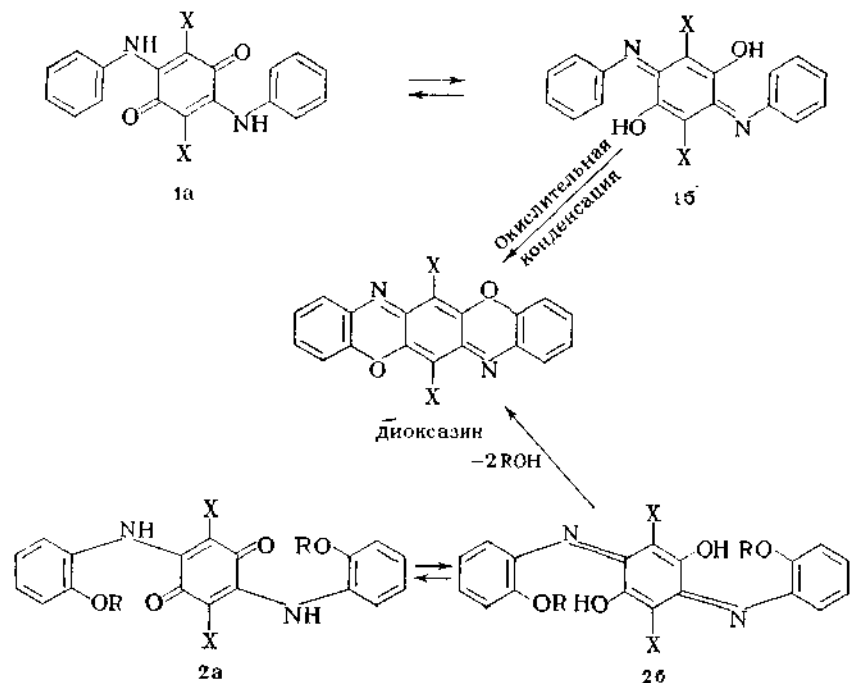
Превосходные свойства рассматриваемого пигмента вызвали к нему большой интерес исследователей. Было запатентовано несколько методов пигментного кондиционирования не только для карбазолового фиолетового, но и для других пигментов, известных еще раньше как промежуточные продукты в синтезе прямых красителей, например пиренового фиолетового — промежуточного соединения для Сириусового светло-синего F3GL (С1 Прямой синий 109). Усилия исследователей в основном были направлены на поиск принципиально новых диоксазиновых пигментов. Уже в 1949 г. описан фиолетовый пигмент, полученный из хлоранила и 4-аминодифенила [360]. Важнейшее значение имело открытие

нового метода синтеза диоксазинов, который состоит в циклизации 2,5-бис(*о*-алкоксианилино)-1,4-бензохинонов. Начиная с 1955 г. этим методом получено большое число фиолетовых пигментов, но в настоящее время цветовая гамма диоксазинов значительно расширена и известны пигменты от оранжевого до синего цветов.

Общие методы получения диоксазинов

Синтез диоксазина включает две стадии. В старом методе сначала получают 2,5-диариламино-1,4-бензохинон, не содержащий заместителя в *орто*-положении ариламинового остатка. Из него окислительной циклизацией синтезируют диоксазин. Известно, что 2,5-дианилино-1,4-бензохинон (1а, схема 3; X=H) может быть получен при нагревании 1,4-бензохинона с анилином в спирте.

Схема 3



Однако выход конечного продукта низок из-за побочных реакций. Поэтому реакцию ведут с 2,5-дихлор- или 2,5-дибром-1,4-бензохиноном, а также с хлоранилом (X=Cl). Считают, что циклизация 2,5-диариламино-1,4-бензохинона (1а) протекает с участием его таутомерной формы (16). Этим методом был получен первый пигмент — Карбазоловый диоксазиновый фиолетовый (Пигмент прочно-фиолетовый R, основание) [186].

В новом методе синтеза исходным продуктом служит ариламин, содержащий алкокси- или арилокси группу в *орто*-положении к аминогруппе. Он может иметь также и другие заместители. Из него тем же способом получают 2,5-диариламино-1,4-бензохинон, содержащий в положениях 3 и 6 хлор, ациламино- или этоксикарбонильные группы. Соединение 2а затем циклизуют при нагревании в растворителе, если необходимо — то в присутствии катализатора. Замыкание оксазиновых колец протекает легко и, вероятно, также идет через таутомерную форму (26). Выделяющийся спирт или фенол (ROH) удаляется в процессе реакции.

Возникает вопрос, за счет какого кислородного атома происходит образование OH — за счет группы OR или хинона. Пьюджин [361] показал, что кислородный атом, вероятно, поставляется группой OR, а кислород хинона остается в диоксазине. Действительно, при использовании *орто*-замещенного амина, содержащего не OR-, а SPh-группу, он получил диоксазин с элиминированием тиофенола, а не дитиазин с удалением фенола.

Условия получения и циклизации 2,5-диариламино-1,4-бензохинонов

Реакцию хлоранила с ариламином, независимо от того, содержит последний OR-группу в *орто*-положении или нет, проводят чаще всего в кипящем этаноле. Вместо последнего можно использовать *о*-дихлорбензол или нитробензол при температурах ниже 100 °С. Для связывания кислоты применяют безводный ацетат натрия или окись магния. После охлаждения диариламинобензохинон отделяют фильтрованием и промывают спиртом.

Метод конденсации в принципе остается таким же и в случае, когда вместо хлоранила берут 2,5-дихлор-3,6-диациламино-1,4-бензохинон или 2,5-дибром-3,6-бис(этоксикарбонил)-1,4-бензохинон. Однако реакция между 2,5-дибром-3,6-дикарбанилино-1,4-бензохиноном и 2,5-диметоксианилином протекает в более жестких условиях, например при 200—210 °С в 1-хлорнафталине в присутствии безводного ацетата натрия [362]. В этом случае сразу образуется диоксазин.

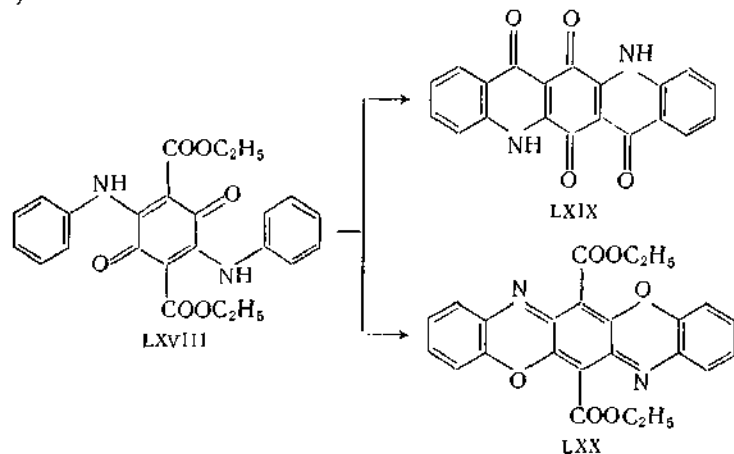
Методы циклизации диариламинобензохинонов более разнообразны. Для соединений, не содержащих в *орто*-положении OR-группы, необходимо нагревание в течение длительного времени при 180—260 °С в 1-хлорнафталине или другой среде в присутствии катализаторов (бензолсульфохлорид, *п*-толуолсульфохлорид, *м*-нитробензолсульфохлорид).

Циклизация 2,5-бис(*о*-алкоксиариламино)-1,4-бензохинонов обычно протекает в более мягких условиях, например в *о*-дихлорбензоле при 170—175 °С в присутствии бензилхлорида в качестве катализатора. Продолжительность нагревания от одного до 10 ч. В некоторых случаях реакцию ведут в среде трихлорбензола или

нитробензола при 180—190 °С. Катализатором иногда служит хлористый тионил, который добавляют небольшими порциями в процессе нагревания при 140—150 °С в *o*-дихлорбензоле [363]. В качестве катализатора используют бензолсульфохлорид [364]. Применяют также безводный хлорид алюминия, при этом реакцию осуществляют в пиридине. В одном патенте рекомендовано проводить реакцию в отсутствие катализатора путем нагревания до кипения в *o*-дихлорбензоле с постепенной отгонкой выделяющегося при циклизации спирта. Выход конечного продукта выше, чем в случае бензоилхлорида [365]. Описаны и другие методы: циклизация в концентрированной серной кислоте [366], при перемешивании с безводным сульфатом натрия или хлоридом кальция при 250—260 °С [367].

Чаще всего процесс проводится при нагревании в органическом растворителе в присутствии катализатора, призванного обеспечить более низкую температуру циклизации и меньшую продолжительность реакции. Температура процесса зависит от заместителей в остатке ариламина, но на нее мало влияет природа заместителей X в 3,6-положениях хинонового ядра.

В отличие от других соединений эфиры 2,5-диариламино-1,4-бензохинон-3,6-дикарбоновой кислоты (LXVIII) способны превращаться не только в диоксазин (LXX), но и в хинакридонхинон (LXIX).



В работе [361] показано, что направление реакции зависит от температуры. Образование хинакридонхинона идет лучше всего в пределах 230—270 °С, причем присутствие катализатора не приводит к снижению температуры циклизации. С другой стороны, превращение в диоксазин чаще всего происходит при температуре ниже 200 °С. Таким образом, этот процесс можно осуществить без образования хинакридонхинона. Однако в случае некоторых заместителей циклизация в диоксазин может протекать только при

такой температуре, при которой происходит также и образование хинакридонхинона. Например, если в *орто*-положении к аминогруппе остатка ариламина находится феноксигруппа, то получается смесь LXIX и LXX. При синтезе хинакридонхинона для преодоления этой трудности было предложено предварительно проводить восстановление LXVIII в соответствующий гидрохинон (см. стр. 361). Последний способен циклизироваться только в хинакридонгидрохинон, окисление которого приводит к хинакридонхинону.

Диоксазины типа LXX в случае, когда они могут быть получены без побочной реакции, применяются в качестве промежуточных продуктов для синтеза 9,10-бис(карбанилино)трифендиоксазинов. Продукт LXX гидролизуют в 80% серной кислоте, а полученную дикарбоновую кислоту выделяют разбавлением реакционной массы водой [368]. Затем под действием хлористого тионила в *o*-дихлорбензоле ее превращают в хлорангидрид и вводят в реакцию с ариламином.

Свойства диоксазиновых пигментов

Непосредственно полученные после циклизации, фильтрования и промывки диоксазины еще не могут быть использованы в качестве пигментов. Существенное значение имеют дополнительные их обработки, аналогичные проводимым в случае пигментов других классов.

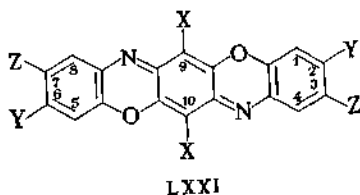
В качестве пигментного кондиционирования предлагается [369] размол на шаровой мельнице с минеральной солью, обладающей большей твердостью, чем пигмент, и в присутствии небольшого количества органической жидкости. Минеральная соль должна растворяться в воде и легко удаляться промывкой (хлориды натрия, кальция, сульфат натрия). Органическая жидкость может быть ароматическим или алифатическим углеводородом, гликолем, диметилформамидом или диметилсульфоксидом. Вместо размола на шаровой мельнице можно провести растирание с солью в органической жидкости [370] или с ароматической сульфокислотой [371]. В соответствии с патентом [372] пигмент с мягкой текстурой образуется при увлажненном перемоле с изопропиловым спиртом.

Основным промышленным пигментом диоксазинового ряда еще до сих пор остается Карбазоловый диоксазиновый фиолетовый (LXVII) (С1 Пигмент фиолетовый 23). Он имеет красивый яркий оттенок, превосходную светопрочность даже в малоинтенсивных окрасках и термическую устойчивость (вплоть до 200 °С). Пигмент довольно стоек к химическому воздействию и ко многим растворителям. Максимальным требованиям не удовлетворяет лишь его прочность к некоторым растворителям и пластификаторам. Тем не менее его свойства напоминают свойства

фталоцианинов и он широко используется для тонирования зелено-вато-синих фталоцианиновых пигментов. Это — основная область его применения, применение в других областях ограничено высокой стоимостью пигмента. Неожиданное его употребление описано в патенте [373]. Предложено вводить пигмент в консистентные смазки.

Другие фиолетовые пигменты выпущены фирмами Gu и Ciba — это Иргазиновые фиолетовые BLT и 6RLT* и Хромофталевый фиолетовый В [374]. Судя по числу исследовательских работ по диоксазинам, можно ожидать появления новых пигментов с иными оттенками.

Почти все приводимые в патентах пигменты относятся к симметричным диоксазинам, не содержащим заместителей в положениях 1, 4, 5, 8 с общей формулой LXXI



Проведенные исследования показали, что влияние заместителей на оттенок пигмента иногда отличается от ожидаемого. В работе [375] такие отклонения объяснены полиморфизмом пигментов. Было показано, что некоторые диоксазины способны существовать в нескольких кристаллических формах, которые очень сильно различаются по оттенку.

Диоксазин, в котором $X=Cl$, $Y=n$ -хлорфенил, а $Z=H$, окрашен в красновато-фиолетовый цвет и очень прочен к свету. Его недостаток — способность к флокуляции в смесях со фталоцианинами — можно избежать введением небольшого количества алюминиевой соли аналогичного диоксазина, в котором $Y=n$ -карбоксифенил [376].

В некоторых патентах описаны [377] фиолетовые — синие диоксазины, очень прочные к свету ($X=Cl$, $Y=NHBz$ или $NHAc$ и Z -алкокси). В частности, диоксазин, в котором $Y=NHBz$, $Z=OC_2H_5$, имеет сине-фиолетовый цвет и обладает большой красящей способностью. Он получается циклизацией продукта взаимодействия хлоранила с основанием Прочно-синего ВВ. По данным [378] красновато-фиолетовый диоксазин ($Y=NHBz$ и Z -изопропокси) более прочен к растворителям, чем Карбазоловый диоксазиновый фиолетовый, благодаря наличию двух ациламиногрупп. Диоксазин, в котором вместо хлора $X=NHAc$, а $Y=NHBz$ и $Z=OC_2H_5$, окрашен в сине-фиолетовый цвет, совершенно не

* Другие Иргазиновые пигменты относятся к азометинам на основе тетра-хлоризондиолона (см. стр. 380).

мигрирует и устойчив к растворителям благодаря четырем ациламиногруппам [379]. Патент [380] посвящен аналогичному диоксазину с $X=CONHPh$ — также интенсивному и очень прочному сине-фиолетовому пигменту. В некоторых фиолетовых и синих пигментах, предложенных в [381] заместитель $X=NHCO$, а Y — гетероциклический остаток.

Например, в патенте [382], посвященном диаминотрифенодиоксазинам, сообщается, что соединение с $X=Cl$, $Y=NH_2$ и $Z=OC_2H_5$ представляет собой чисто-синий пигмент. Он очень прочен к свету и даже к кислотам, что удивительно для пигмента, содержащего аминогруппы. Пигменты подобного типа получают из соответствующих ациламино- или нитросоединений деацилированием или восстановлением.

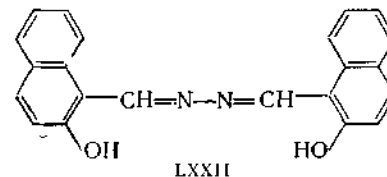
Среди диоксазинов известно несколько пигментов бордо, имеющих $X=Cl$, если $Z=Cl$ и $Y=NHAc$ или OPh [383]. Если $Y=H$, то при $Z=Cl$ пигмент также окрашен в бордо, но если $Z=NO_2$, он обладает желтовато-коричневым цветом [384]. Диоксазины с $X=Cl$, $Y=H$ и $Z=COPh$ (фенильное ядро может содержать заместители) имеют красный или оранжевый цвет [385]. Оранжевые пигменты образуются также, если $Z=CONHCH_2Ph$ [386].

Среди диоксазинов есть также бордо, красные, оранжевые и коричневые пигменты, имеющие $X=NHAc$ [387], $X=NHBz$ [388], $X=CONH_2$ [389] и $X=CONHPh$ [390]. Наконец, согласно японскому патенту [391] полиоксазиновые сине-черные пигменты образуются из дианизидина и хлоранила; из других диаминов получены полиоксазины иных оттенков.

Азометиновые пигменты

Совсем недавно азометиновые красители с хромофором

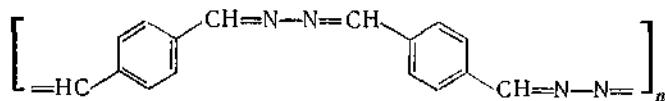
$C=N$ — почти не применялись в практике крашения. В Colour Index приводится только два представителя, которые отнесены к метиновым и упомянуты как устаревшие (сольвент краситель CI 48045 и дисперсный краситель CI 48050, представляющие хромовые хелаты). Однако в 1940 г. были выпущены два флуоресцентных красителя — салицилальдазин (Люмоген желто-оранжевый) и 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафталядазин (Люмоген светло-желтый), являющиеся бисазометинами. Последний (LXXII) даже рекомендовался в качестве желтого пигмента для крашения вискозного шелка в массе



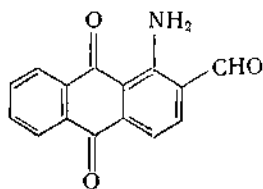
За последние 20 лет были предприняты важные исследования в области азометинов и открыты некоторые очень интересные пигменты. Большинство из них относятся к бисазометинам и могут быть подразделены на две основные группы: а) изоиндолиновые производные; б) производные *o*-гидроксиальдегидов.

Кроме этих красителей, которые будут детально рассмотрены ниже, заслуживают упоминания несколько других азометинов. В 1950 г. получен политерефталальдазин (LXXIII) — продукт поликонденсации терефталальдегида с гидразином [392]. Этот лимонно-желтый пигмент может быть получен также на текстильных материалах. В химически свободном состоянии его можно применять в красках и для пигментной печати, так как он обладает хорошей прочностью к растворителям и нагреванию.

Описаны продукты конденсации 2-формил-1-аминоантрахинона (LXXIV) с *o*-фенилендиамином или этилендиамином, превращающиеся в медные хелаты, которые являются пигментами от фиолетово-серого до зеленовато-серого цветов [393]



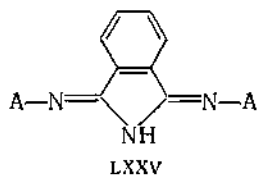
LXXIII



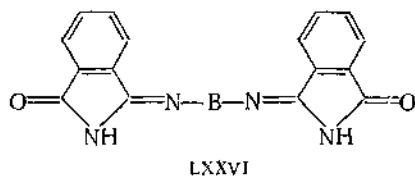
LXXIV

Изоиндолиновые производные

Строение бисазометиновых пигментов производных изоиндолина можно представить общими формулами LXXV и LXXVI



LXXV

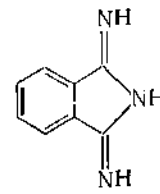


LXXVI

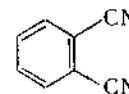
Как видно, в этих соединениях атом углерода азометиновой связи включен в состав гетероцикла.

Первые пигменты типа LXXV были описаны в 1953 г. Кларком, Элвиджем и Линстедом [394], которые получили их из 1,3-диминоизоиндолина (LXXVII). Последний широко известен как предше-

ственный фталоцианина и применялся для получения гемипорфиринов конденсацией с диаминами. Желтые бисазометины были получены при нагревании 1 моль LXXVII с 2 моль анилина, β -нафтиламина или 3-аминопиридина в среде этанола. Реакция протекает с выделением 2 моль аммиака. Продукты можно получить и при использовании вместо соединения LXXVII фталодинитрила (LXXVIII). В этом случае в реакции выделяется 1 моль аммиака



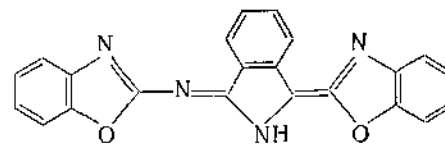
LXXVII



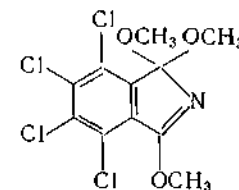
LXXVIII

В 1953 г. синтезированы красные пигменты из фталодинитрила и замещенных 2-аминобензотриазолов, например 2-амино-6-метоксибензотриазола [395]. Тем же путем на основе 2-аминобензимидазола был получен желтый пигмент [396]. Пигмент такого же цвета образуется при нагревании фталодинитрила с 2-аминобензоксазолом в кипящем трихлорбензоле [397]. Красный прочный к свету и миграции в поливинилхлориде пигмент синтезирован из 4,5-дихлорфталодинитрила и 2-амино-5-метил-сульфонилбензоксазола. Описан также оранжевый тетрабисазометиновый пигмент, исходящий из 2,3,6,7-тетрацианоафталина (1 моль) и 2-аминобензоксазола (4 моль).

В 1964 г. описаны [398] пигменты типа LXXV на основе тетрахлоризоиндолина, в ароматических остатках А которых имеются карбоксиамидные или сульфамидные группы и атомы галогена. Такие пигменты обладают превосходной красящей способностью и прочностью (к свету, миграции и повторному нанесению), в отличие от продуктов нехлорированного изоиндолина и гетероциклических аминов. Указанный патент включает более 100 примеров,



LXXIX



LXXX

касающихся главным образом желтых пигментов. Чаще всего промежуточным продуктом служит 1,3,3-триметокси-4,5,6,7-тетрахлоризоиндоленин (LXXX), получаемый реакцией

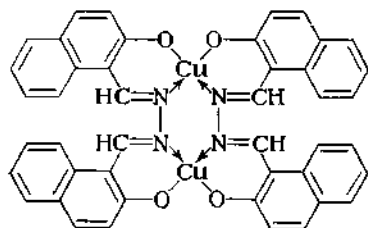
В рассматриваемых пигментах существенную роль играют четыре атома хлора, находящиеся в бензольном кольце индолинового остатка. Они усиливают различия в оттенке, обусловленном диамином, оказывают решающее влияние на прочность пигмента. Посредственная прочность наблюдается в случае несимметричной молекулы, одно кольцо которой содержит четыре атома хлора, а другое остается незамещенным. Моноазометины на основе первичных ароматических моноаминов слабо окрашены и обладают значительной растворимостью.

Существенную роль играет также наличие водородного атома в имидной группе. Метилирование этой группы приводит к непрочным красителям бледно-желтого цвета, независимо от природы исходного диамина.

На основе атомных моделей пигментов типа LXXXIV можно предположить возможность *цис-транс*-изомерии, которая пока не обнаружена. С другой стороны, видно, что три кольца молекулы пигмента не могут быть копланарны, а внешние кольца могут находиться в одной и той же плоскости, перпендикулярной к плоскости среднего кольца. В явном противоречии с этим находятся данные спектрального исследования пигментов в растворе диметилформамида, которые, по-видимому, свидетельствуют о сопряжении π -электронов вдоль молекулы. Пьюджин сделал вывод о вероятности существования межмолекулярных ассоциатов как результате образования комплекса между электронодонорными и электроноакцепторными группами (остаток диамина одной молекулы и иминотетрахлоризоиндолиновый остаток другой).

Производные *o*-гидроксиальдегидов

Наиболее старый бисазометиновый пигмент такого типа — 2,2'-дигидрокси-1,1-нафталдазин (LXXII), уже упоминавшийся ранее, окрашен в желтый цвет и обладает флуоресцентными свойствами. Он образуется в результате реакции гидразина с 2-гидрокси-1-нафталальдегидом. Его медный хелат (LXXXVIII) описан в 1956 г. [405] и предложен как шоколадно-коричневый пигмент для эмалей горячей сушки



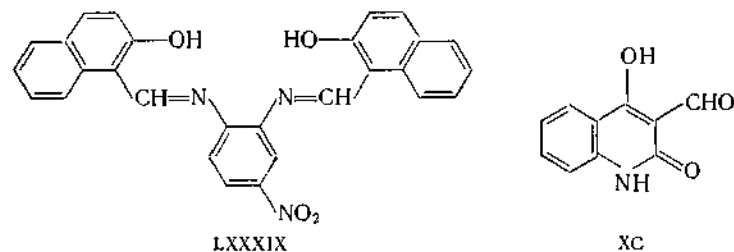
LXXXVIII

Еще в 1939 г. описаны [406] металлические комплексы другого типа от желтого до красного и коричневого цветов. Они представ-

ляют собой цинковые, никелевые, хромовые, железные и марганцевые хелаты азометинов из 3-формилсалициловых кислот и моноили диаминов. В 1966 г. получены желтые металлические комплексы азометинов на основе салицилового альдегида и 4-фенил-2-аминофенола [407].

Описаны металлические комплексы бисазометинов из *o*-фенилендиамина и 2 моль *o*-гидроксиальдегида. Если в качестве альдегида берут 2-гидроксид-1-нафталальдегид, то после комплексобразования с никелем получают красный пигмент [408]. Другой красный пигмент, также представляющий собой никелевый комплекс, образуется из 3,5-дихлор-2-гидроксibenзальдегида [409]. Получены цинковые и кадмиевые комплексы бисазометинов на основе нитро-*o*-фенилендиамина (1,2-диамино-4-нитробензола) и различных *o*-гидроксиальдегидов, главным образом 2-гидрокси-1-нафталальдегида [410]. Бисазометин (LXXXIX) дает с цинком желтовато-красный комплекс, а с кадмием — оранжевый. Эти пигменты получают при нагревании реагентов в растворе *N*-метилпирролидона в присутствии ацетата металла.

В 1961 г. синтезированы никелевые, цинковые и медные комплексы бисазометинов из 3-формил-4-гидроксикарбостирила (XC) [411]. Это соединение можно получить из 2,4-диоксихинолича по



реакции Реймера — Тимана. Альдегид реагирует с *n*-фенилендиаминном в среде кипящего бутанола. Последующее металлизирование осуществляют при кипячении бисазометина с ацетатом никеля в диметилформамиде. Образующийся комплекс представляет собой ярко-желтый пигмент. Тем же способом из *o*-фенилендиамина получают красновато-желтый пигмент.

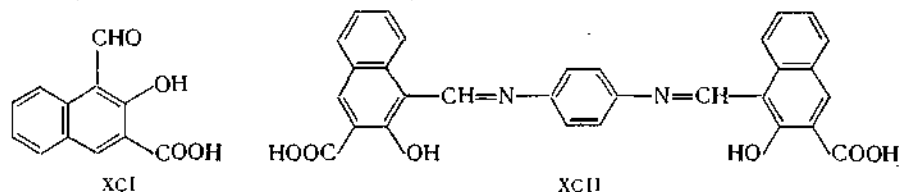
В двух патентах [412] заявлено о медных хелатах азометинов, синтезированных из 2,4-диамино-6-фенил-1,3,5-триазина и салицилового альдегида или 2-гидрокси-1-нафталальдегида. Комплексы являются соответственно каштановыми и коричнево-желтыми пигментами.

Все вышеуказанные производные *o*-гидроксиальдегидов представляют собой комплексы с металлами. Следует также упомянуть и о безметалльных диазометинах на основе 2-гидрокси-3-карбоси-1-нафталальдегида. Такие пигменты обладают высоким качеством.

Производные 2-гидрокси-3-карбокси-1-нафталальдегида

В 1965 и 1966 гг. описаны [413] бисазометины на основе 2-гидрокси-3-карбокси-1-нафталальдегида и различных диаминов. Альдегид получается из 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты по реакции Реймера—Тимана. Истинная температура плавления альдегида 227°C, но в 1897 г. ему приписывали температуру плавления 170°C [414], а в 1955 г. — 280°C с разложением [415].

Цвет бисазометинов изменяется от желтого к фиолетовому и коричнево-красному в зависимости от природы диамина, вводимого в реакцию с альдегидом (XCI). Желтый цвет имеют пигменты, в молекулах которых прервано сопряжение, например производные 4,4'-диаминодифенилметана. Наиболее интересны по прочности и красящей способности пигменты из *n*-фенилендиамина (XCII) и бензидина (бордо), из толидина и 3,3'-дихлорбензидина (желтоватые), дианизидина (красные), 2,5-диэтокси-1,4-диаминобензола и



1,4-диаминонафталина (фиолетовые). Эти пигменты могут быть получены по крайней мере в двух формах (α и β), различающихся по светопрочности и цвету (вышеназванные цвета приведены для β -формы). Если реакцию проводить в горячей спиртовой среде, то образуется α -форма. Ее можно получить в водной кислой среде путем введения раствора диамина (хлоргидрата или сульфата) в горячую суспензию альдегида (XCI), образованной при пересаживании последнего из водного щелочного раствора кислотой в присутствии поверхностно-активного вещества. α -Форма превращается в β -форму при нагревании до 150°C в диметилформамиде или диметилсульфоксиде. β -Форму можно получить непосредственно при проведении реакции в определенных горячих растворителях или в водных эмульсиях растворителей. Во всех случаях исходные компоненты берут в стехиометрическом соотношении, а выход пигмента — количественный.

Обе формы пигментов совершенно нерастворимы почти во всех органических средах и лишь очень незначительно в диметилформамиде. Они обладают прекрасной миграционной устойчивостью в поливинилхлориде, пластифицированном диоктилфталатом. Они очень устойчивы при повторном нанесении в широком температурном диапазоне. С другой стороны, α -формы, которые в большинстве случаев имеют менее выраженный желтоватый оттенок, чем β -формы, обладают только умеренной светопрочностью в малоинтенсивных окрасках. Наоборот, β -формы имеют превосходную

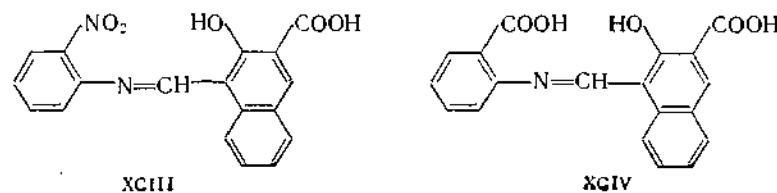
прочность к свету даже в очень малоинтенсивных окрасках и подходят для крашения пластмасс и эмалей горячей сушки.

Существенную роль для рассматриваемых пигментов играет карбоксильная группа в положении 3. Они более прочны, чем соответствующие производные 2-гидрокси-1-нафталальдегида. Более того, карбоксильный остаток оказывает очень заметный батохромный эффект. Так, аналог бисазометина XCII без карбоксильной группы имеет оранжевый цвет и мигрирует в поливинилхлориде. Этерификация приводит к потере замечательных свойств пигментов. То же наблюдается при метилировании гидроксигруппы в положении 2. Вероятно, карбоксил участвует в образовании хелатного кольца с атомом кислорода гидроксила. Возможно также наличие водородной связи между гидроксилом и атомом азота.

Интересно, что бисазометиновые производные *n*-диаминов легко образуются за счет других азометинов, например желтого анила альдегида (XCI) и бисазометинов, получающихся при взаимодействии XCI с *m*-фенилендиамином (желто-коричневый) или *o*-фенилендиамином (оранжевый). Если эти соединения нагреть в спирте с *n*-фенилендиамином, то образуется синевато-красный пигмент XCIII с выделением, соответственно, анилина, *m*- или *o*-фенилендиамина. С другой стороны, моноазометин можно получить из 1 моль XCI и 1 моль *n*-фенилендиамина, проводя реакцию в спирте при низкой температуре (0—20°C) и в отсутствие кислоты. Он легко превращается в пигмент XCII с удалением диамина (0,5 моль) при нагревании в кислой среде.

Обычно моноазометины 2-гидрокси-3-карбокси-1-нафталальдегида слишком растворимы и недостаточно прочны к свету, чтобы удовлетворять требованиям, предъявляемым к пигментам. Однако некоторые из них представляют интерес, например производное *o*-нитроанилина XCIII — оранжево-красный пигмент с превосходной светопрочностью [416].

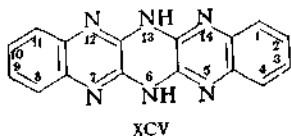
Наконец, конденсация 2-гидрокси-3-карбокси-1-нафталальдегида с антралиновой кислотой и ее производными, содержащими заместитель в ароматическом кольце, приводит к азометинам типа XCIV. Сами по себе они не имеют практического значения, но способны превращаться в металлческие комплексы. Такие пигменты [417] обладают очень хорошей прочностью при повторном нанесении, к миграции и свету. Например, азометин XCIV образует комплексы с медью, цинком и марганцем соответственно желто-зеленого, красновато-желтого и оранжевого цветов



ФЛУОРУБИНОВЫЕ ПИГМЕНТЫ

Флуорубин — 6,13-дигидропиразино [2,3-*b*; 5,6-*b'*] дихиноксалин или 6,13-дигидро-5,6,7,12,13,14-гексаазапентацен (XCV), желтое вещество, был открыт в 1903 г. Гинзбергом и Швантесом [418]. Они дали ему это странное название за интенсивную флуоресценцию и рубиново-красный цвет раствора в концентрированной серной кислоте.

В качестве пигмента флуорубин был предложен только в 1959—1960 гг. [419, 420]. Несколько раньше Свитцер предложил использовать четвертичные соли флуорубина в флуоресцентных пигментах [421]

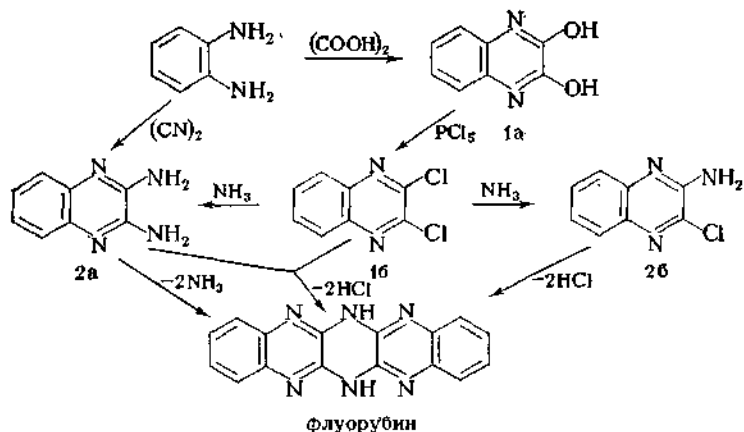


В качестве пигментов рекомендованы не только флуорубин и его замещенные, но и многие родственные соединения. Однако наиболее изучены пигментные свойства самого флуорубина.

Получение и свойства флуорубина

Во всех синтезах флуорубина промежуточным продуктом служит 2,3-дихлорхиноксалин (16, схема 4). Первая стадия включает реакцию *o*-фенилендиамин со щавелевой кислотой, которая приводит к образованию 2,3-дигидроксихиноксалина (1а). Превращение 1а в 2,3-дихлорхиноксалин (16) происходит при обработке пентахлорида фосфора.

Схема 4



Во втором методе, предложенном Гинзбергом, используется 2,3-диаминохиноксалин (2а), который получают взаимодействием

дициана с *o*-фенилендиамином в растворе метанола. В большинстве новых методов 2,3-диаминохиноксалин синтезируют, действуя на 2,3-дихлорхиноксалин либо насыщенным спиртовым раствором аммиака под давлением при 150 °С [422], либо безводным аммиаком при 90 °С и давлении 6,5 МПа [423]. В последнем случае выход конечного продукта достигает 98%. С другой стороны, при пропускании газообразного аммиака через раствор 2,3-дихлорхиноксалина в *N*-метилпирролидоне при 140 °С происходит замещение только одного атома хлора на аминогруппу [424]. Образующийся 2-амино-3-хлорхиноксалин (26, выход 89%) также можно использовать для синтеза флуорубина.

Классический метод получения флуорубина включает реакцию 2,3-дихлорхиноксалина с 2,3-диаминохиноксалином. Гинзберг и Швантес проводили эту конденсацию путем сплавления исходных продуктов при 270 °С. Большой избыток дихлорхиноксалина, используемого в качестве среды, удаляют экстракцией хлороформом. Судя по [419], более чистый флуорубин и с более высоким выходом получается, если применять эквимолекулярные соотношения реагентов и реакцию проводить в кипящем диметилформамиде в присутствии безводного карбоната натрия. Однако и в этом случае требуется дополнительная очистка, а общий выход продукта не очень высок.

В новом методе, описанном в 1960 г. [425], используют 2-амино-3-хлорхиноксалин (26), который при нагревании в течение 5 ч при 180 °С в *N*-метилпирролидоне превращается во флуорубин. Реакцию можно осуществить в диметилформамиде в присутствии безводного карбоната натрия, а также в трихлорбензоле при кипячении.

В третьем методе [423, 426] исходят из 2,3-диаминохиноксалина, который превращается во флуорубин с выделением аммиака. В отличие от предыдущих методов, проведение процесса не сопровождается коррозией аппаратуры. Реакцию можно проводить, нагревая диаминохиноксалин 65 ч при 205 °С в *N*-метилпирролидоне под давлением азота. Образовавшийся флуорубин отфильтровывают после охлаждения реакционной массы до 100 °С и затем промывают метанолом. Эта же реакция идет при нагревании расплавленного диаминохиноксалина при высокой температуре. Однако к диаминохиноксалину целесообразно добавлять вещество, понижающее его температуру плавления. Если для этой цели использовать бензойную кислоту, то процесс завершается при 230 °С за полчаса. Можно применять также хлорид цинка. В зависимости от природы добавки промывку реакционной массы проводят спиртом или водой.

Каким бы ни был метод синтеза, полученный флуорубин должен подвергаться пигментному кондиционированию. Наиболее часто предлагается кислотное пастирование. Флуорубин растворяют в концентрированной серной кислоте при температуре ниже 30 °С. Осаждение проводят не водой, так как в этом случае

выпадает негидролизуемый сульфат флуорубина, а раствором аммиака. Полезна добавочная обработка кипящим диметилформамидом, растворимость флуорубина в котором очень незначительна. Раствор флуорубина в диметилформамиде имеет зеленую флуоресценцию.

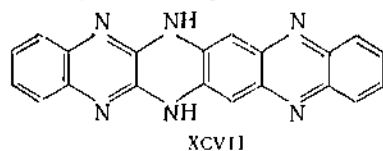
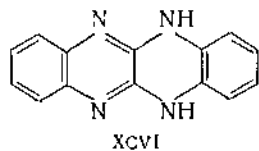
Кислые растворы флуорубина (особенно в ледяной уксусной кислоте с небольшим количеством соляной) имеют оранжево-красную флуоресценцию. Наряду с основными свойствами флуорубин обладает также кислотным характером. Он мало растворяется в водном и хорошо в спиртовом растворе едкого натра.

Флуорубин — яркий зеленовато-желтый пигмент с превосходной прочностью к свету, растворителям и пластификаторам. Он имеет исключительную термическую устойчивость (кристаллическая структура не изменяется при 400 °С) и особенно пригоден для крашения синтетических волокон в массе, формование которых проводят в расплавленном виде. Несмотря на отличные свойства, этот пигмент недоступен потребителю из-за высокой стоимости.

Описаны некоторые симметричные и несимметричные производные флуорубина, содержащие заместители во внешних ядрах. Они получают на основе хиноксалинов, бензольное кольцо которых имеет атомы хлора, метильные или метоксильные группы. Обычно такие пигменты окрашены в желтый цвет, обладают более красноватым оттенком, чем незамещенный флуорубин, и не имеют особых преимуществ.

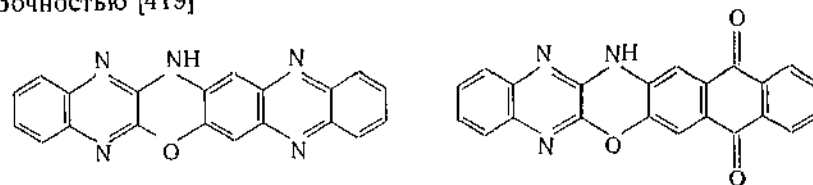
Родственные пигменты

Кроме флуорубина в патентах приводятся другие гетероциклические производные хиноксалинов. Почти все они являются новыми продуктами. Однако простейший из них — флуофлавин (XCVI) был получен в 1896 г. Гинзбергом и Поллаком из *o*-фенилендиамина и 2,3-дихлорхиноксалина [427]. Флуофлавин — зеленовато-желтый пигмент. Он обладает очень хорошими прочностными характеристиками, но гораздо менее интересен, чем флуорубин. Введение заместителей в бензольное кольцо флуофлавина оказывает незначительное влияние на цвет. Такие производные имеют слабо-красноватый оттенок. С другой стороны, анелирование хиноксалинового кольца приводит к оранжевому пигменту XCVII

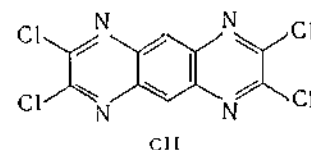
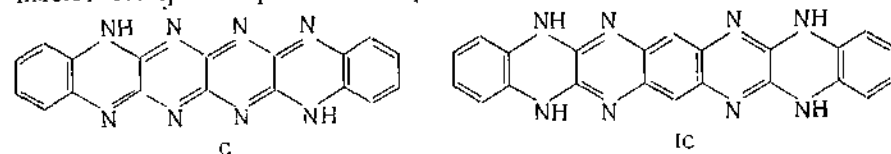


Подобно флуорубину все хиноксалолидигидропирозины могут быть получены общим методом, исходя из 2,3-дихлорхиноксалина и *o*-диамина. Если вместо *o*-диамина использовать *o*-аминофенол или *o*-аминотиофенол, то образуется соответственно хиноксало-

бензотиазин. Простейшие соединения имеют желтый цвет и низкую красящую способность, но хиноксалофеназиноксазин (XCVIII) обладает интенсивной зеленовато-желтой окраской. Хиноксалоантрахиноноксазин (XCIX) — красный пигмент со значительной светопрочностью [419]

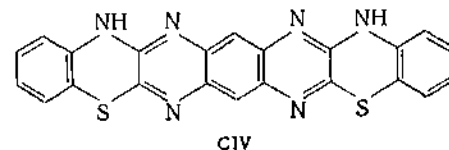
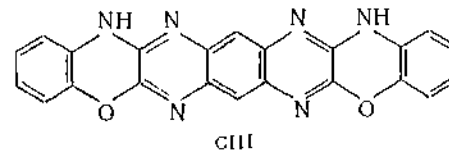


Особый интерес представляют пигменты, молекулы которых имеют четыре гетерокольца. Среди них золотисто-желтый (C) [420]



и красный (CI) пигменты [428]. Последний образуется при взаимодействии *o*-фенилендиамина с 2,3,7,8-тетрахлорпиразино[2,3-*g*]хиноксалином (CII). Промежуточный продукт CII получается из 1,2,4,5-тетраминобензола аналогично синтезу 2,3-дихлорхиноксалина из *o*-фенилендиамина.

Если CII ввести в реакцию с 2 моль *o*-аминофенола или *o*-аминотиофенола, то образуется, соответственно, желтый (CIII) или синевато-красный пигмент (CIV). Такие пигменты и некоторые их производные описаны в том же патенте [428]. Они представляют интерес из-за яркого оттенка, высокой красящей способности и превосходной прочности



НАФТИНДОЛИЗИНДИОНОВЫЕ ПИГМЕНТЫ

Эти пигменты в основном являются производными нафто[2,3-*b*]индолизиндиона-6,11, который также называется 2,3-фталоилпирроколином (CV; R = H). Некоторые пигменты получают на основе бензо[*g*]нафто[2,3-*b*]индолизиндиона-8,13 (CVI; R = H).

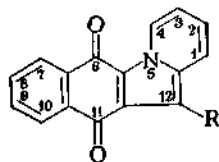
Все пигменты относятся к новому классу красящих веществ и интенсивно исследовались в работах [429, 430]. Они представляют собой кубовые красители, которые могут применяться для крашения текстильных материалов. Химия этих красителей детально обсуждается в гл. I. Здесь будут рассмотрены только пигменты на основе нафтиндолизиндиона, описанные в патентах. Они окрашены в цвета от оранжево-желтого до сине-фиолетового, но большая часть имеет красный цвет. Пигменты отличаются яркостью и выдающейся прочностью. Однако ни один из представителей этой группы, по-видимому, все еще не выпускается.

Промежуточные продукты

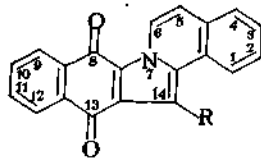
Основным промежуточным продуктом для синтеза нафтиндолизиндионовых пигментов является 12-этоксикарбонилнафтиндолизиндион-6,11 (CV; R = COOC₂H₅). Его получают реакцией 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона с пиридином и этиловым эфиром уксусной кислоты [429]. При замене пиридина на изохинолин синтезируют аналогичный эфир (CVI; R = COOC₂H₅). Пратт показал, что для получения CVI можно использовать сырую смесь хинолина и изохинолина, так как хинолин не вступает в реакцию.

Недостаток рассмотренных методов синтеза эфиров состоит в том, что они не позволяют достичь очень хороших выходов конечных продуктов — 45% для CV и 64% для CVI. Те же продукты образуются с выходами, превышающими 80%, если вместо этилацетата применять этилхлорацетат, а реакцию проводить в растворе при кипении [431].

Кислоты CV и CVI с R = COOH получают гидролизом соответствующих эфиров и превращают затем в хлорангидриды при действии хлористого тионила. Последние служат исходными продуктами для синтеза большинства пигментов



CV



CVI

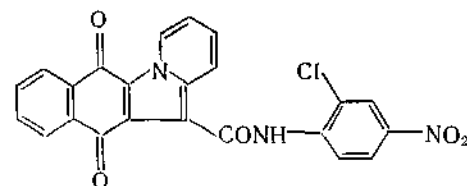
Однако некоторые пигменты получают из самих нафтиндолизиндионов, которые легко образуются при декарбокслировании кис-

лот (R = COOH), например при кипячении в смеси уксусной и соляной кислот. Нитрование нафтиндолизиндиона приводит к 12-нитронафтиндолизиндиону (R = NO₂), при восстановлении сульфидом натрия превращающемся в 12-аминонафтиндолизиндион (R = NH₂). Соответствующее нитропроизводное можно получить из 12-ацетилнафтиндолизиндиона (R = COCH₃). Последний, как показал Пратт, образуется из 2,3-дихлорнафтохинона, пиридина и ацетилацетона [432].

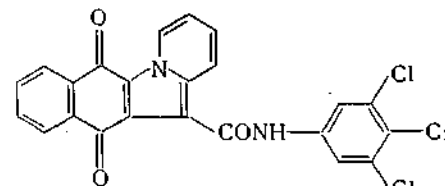
При использовании 3-гидрокси- или 3-аминопиридина синтезируют замещенные пигменты [433]. Исходный 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон может содержать в бензольном кольце дополнительный атом галогена или алкильную, алкоксильную, нитро- и другую группу.

Моноамиды нафтиндолизиндионкарбоновых кислот

В 1957 г. описаны пигменты, полученные реакцией хлорангидрида типа CV с нитроариламином в *o*-дихлорбензоле при 140—145°C [434]. Например, в случае 2-хлор-4-нитроанилина образуется красный пигмент CVII. Значительное число пигментов получено на основе хлорангидрида CV, его гомолога (CVI, R = COCl) и разнообразных ароматических моноаминов [435]. Эти пигменты можно синтезировать непосредственно из кислоты (R = COOH) при использовании в качестве конденсирующего агента трихлорида фосфора. Их даже можно получить в одну стадию из 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона, пиридина или изохинолина и соответствующего ацетоацетарилида



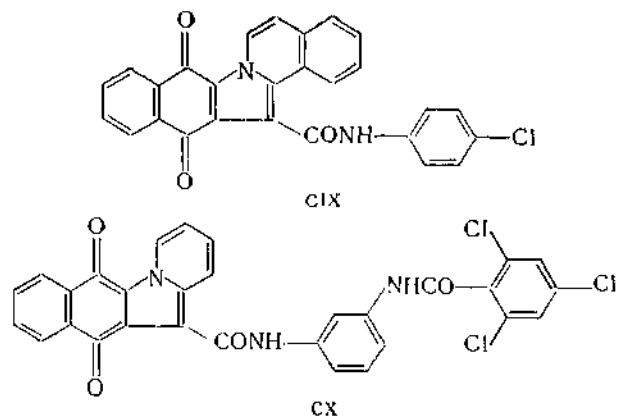
CVII



CVIII

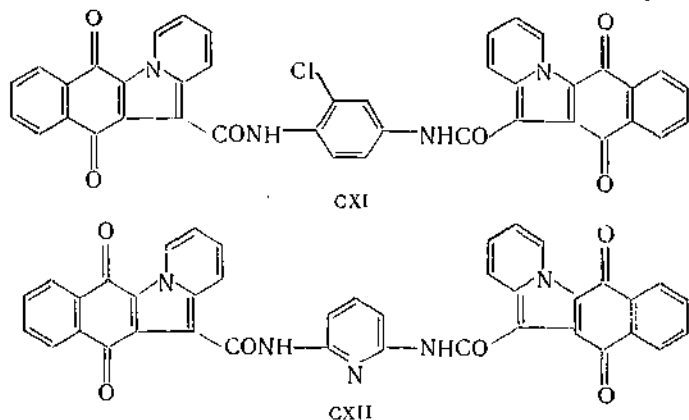
Из 3,4,5-трихлоранилина образуется красный пигмент CVIII, имеющий исключительную прочность к свету, нагреванию и миграции. Среди пигментов типа CVI есть оранжевый (CIX) на основе *n*-хлоранилина. Он пригоден для эмалей горячей сушки, очень прочен к нагреванию и свету. Описано много пигментов (CV и CVI) из

аминобензанилидов или хлорированных бензоилфенилендиаминов, например фиолетово-красный пигмент СХ



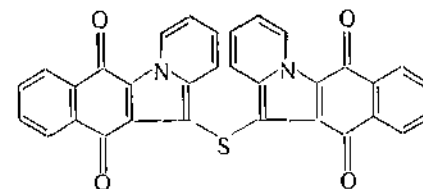
Бис(нафтиндолизиндионкарбоксамиды)

Пигменты из «бисфталонилпирроколина» образуются в результате реакции 2 моль хлорангирида (CV) с 1 моль первичного ароматического диамина. Большое число пигментов этого типа описано в 1959 г. [436]. Чаще всего конденсация осуществляется в *o*-дихлорбензоле при 140—145°C в присутствии небольшого количества пиридина. Оттенок пигмента, изменяющийся от желтовато-красного до сине-фиолетового, зависит от природы используемого диамина. Из 1,4-диамино-2-хлорбензола образуется синева-красный СХI; 3,3'-дихлорбензида — желтовато-красный; 3,3'-диаминодифенилметана — рубиновый, а из 1,5-диаминонафталина — фиолетовый пигмент. Обычно они обладают высокой прочностью к свету и нагреванию и не мигрируют в поливинилхлориде. Такие же свойства имеет красный пигмент СХII из 2,6-диаминопиридина [437]

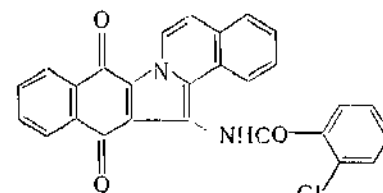


Другие нафтиндолизиндионовые пигменты

В 1963 г. описаны пигменты, содержащие два нафтиндолизиновых кольца, связанных между собой одним или двумя атомами серы [438]. Если нафтиндолизиндион (CV; R = H) ввести в реакцию с хлористым тиоилом в *o*-дихлорбензоле в присутствии диметилформамида при 90—120°C, то образуется пигмент СХIII, который окрашивает поливинилхлорид в рубиновый цвет. Красный пигмент получается из бензонафтиндолизиндиона (CVI; R = H) и полухлористой серы в *o*-дихлорбензоле при 85—110°C. В этом случае два нафтиндолизиновых кольца связаны мостиком —S—S—



CXIII



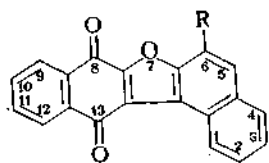
CXIV

В [439] приводятся ациламинонафтиндолизиндионовые пигменты, образующиеся при ацилировании соединений CV и CVI (R = NH₂). Например, аминафтиндолизиндион (CVI) кипятят для этой цели с *o*-хлорбензоилхлоридом в *o*-дихлорбензоле. После солевого размола можно получить красный пигмент СХIV для эмалей горячей сушки и синтетических полимеров. В [440] упоминается оранжево-желтый пигмент (CVI; R = CN) с нитрогруппой в положении 12.

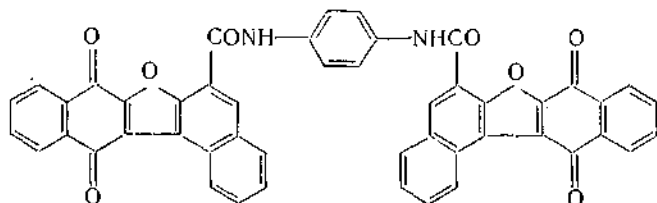
Родственные пигменты. Динафтофурандионы

Серия пигментов, сходных по строению с нафтиндолизиндионовыми пигментами, описана в [441]. Они представляют собой производные динафто[2,1-*b*; 2',3'-*d*]фурандиона-8,13 (СХV; R = H). Такие пигменты, одновременно являющиеся и кубовыми красителями, образуются при взаимодействии диамина с 2 моль 6-хлорформилдинафтофурандиона-8,13 (СХV; R = COCl). Для синтеза хлорангирида 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон конденсируют с этиловым эфиром 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты при кипячении в среде

пиридина. Образующийся эфир — 6-этоксикарбонилдинафтофурандион-8,13 (CXV; R = COOC₂H₅) затем гидролизуют в кислоту (CXV; R = COOH), которую обрабатывают тионилхлоридом в *o*-дихлорбензоле



CXV



CXVI

Упомянется некоторое число желтых, оранжево-коричневых и красных пигментов, синтезированных на основе хлорангирида и различных диаминов. Например, из *n*-фенилендиамина образуется оранжевый пигмент CXVI, прочный к свету и миграции.

ПИГМЕНТЫ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

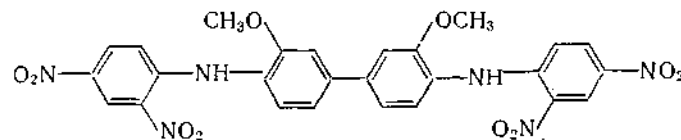
Существуют пигменты, которые трудно выделить в какую-либо отдельную химическую группу. Они либо очень своеобразны, либо имеют небольшое значение. Некоторые из этих пигментов известны уже долгое время и еще выпускаются промышленностью; другие, наоборот, открыты недавно, и нет уверенности, что они будут применяться на практике.

Нитропигменты

Самый старейший из таких пигментов — бариевый лак 2,4-динитро-1-нафтол-7-сульфокислоты (С1 Кислотный желтый 1) — хорошо известен под названием Нафтолового желтого [6, с. 453]. В настоящее время этот лак, вероятно, не находит применения, несмотря на его большую светопрочность по сравнению с самим красителем.

В начале XX в. в практике использовали несколько желтых пигментных красителей — продуктов реакции нитроанилинов с формальдегидом [6, с. 457]. Наибольшее значение имел бис(4-хлор-

2-нитрофениламино)метан (С1 Пигмент желтый 11), или Литоловый прочный желтый GG. Еще несколько лет назад он фигурировал в ассортименте красителей, но теперь устарел. Однако, начиная с 1959 г., опубликованы патенты [442] на несколько нитропигментов. Так, для крашения искусственного шелка в массе был выпущен красновато-коричневый пигмент (CXVII) — продукт взаимодействия дианизидина с 2 моль 2,4-динитрохлорбензола (вероятно, С1 Пигмент коричневый 22). В патентах описаны также оранжевый на основе дианизидина и 3-нитро-4-хлорбензофенона и желтый пигмент из 2,5-диэтокси-1,4-диаминобензола и 4-хлорформил-2-нитро-4'-бромдифениламина



CXVII

Металлические хелаты нитрозокрасителей

Главный представитель данной серии — железный комплекс 1-нитрозо-2-нафтола (С1 Пигмент зеленый 8) — хорошо известен под названием Пигмента зеленого В [6, с. 451; 443]. Он еще применяется в практике, хотя его производство значительно сократилось (в США в 1951 г. было произведено 368 т, а в 1965 г. — 83,5 т). Этот дешевый пигмент интересен благодаря очень хорошей прочности к свету, щелочам и большинству растворителей. В результате продолжительных поисков был улучшен оттенок пигмента, который, однако, обладает меньшей яркостью по сравнению с зелеными фталоцианинами, вытесняющими его.

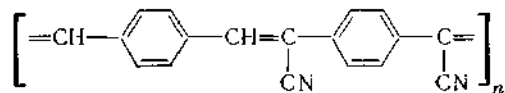
Известны другие металлические производные 1-нитрозо-2-нафтола, но в практике используется только хромовый комплекс как коричневый пигмент. Желто-коричневый никелевый хелат недостаточно прочен к свету. Новая кристаллическая форма этого пигмента, обладающая большей светопрочностью, была открыта в 1964 г. [443].

Некоторое значение еще имеет С1 Пигмент зеленый 12, который представляет бариевый лак Нафтолового зеленого (С1 Кислотный зеленый 1) — железного комплекса 1-нитрозо-2-нафтол-6-сульфокислоты.

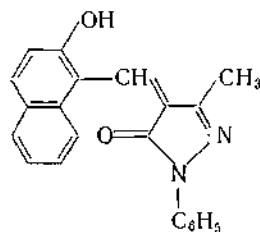
Описаны металлические хелаты 1-нитрозо-2-гидрокси-3-нафтариллидов и изонитрозоацетоацетариллидов [6, с. 452]. Однако эти продукты не получили практического применения. Привлекает внимание недавно опубликованный патент [444] на никелевый комплекс 2,3-дигидроксииминобутиранилида (оксима изонитрозоацетоацетанилида).

Метиновые пигменты

По-видимому, ни один из таких пигментов не применяется в практике, но некоторые из них описаны в патентах. Оранжево-красный пигмент с вероятным строением СХVIII образуется при взаимодействии терефталальдегида с *n*-фенилендиацетонитрилом. Он обладает высокой прочностью к свету и нагреванию [445]

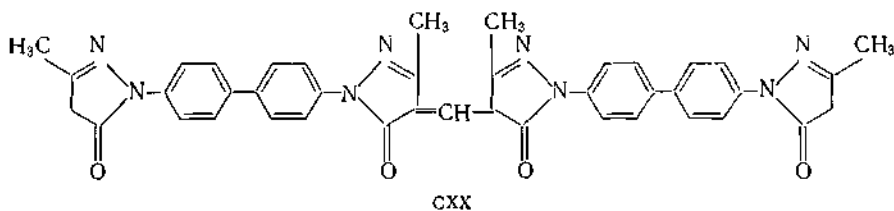


СХVIII



СХIХ

Реакция 2-гидрокси-1-нафталяльдегида с 1-фенил-3-метил-5-пиразолоном приводит к красновато-желтому пигменту СХIХ [446]. В [447] приводятся полипиразолоновые желтые пигменты. Например, СХХ получается из биспиразолонового производного бензидина. В результате обработки формальдегидом или этиловым эфиром ортомуравьиной кислоты образуется метиновая группа, связывающая две молекулы биспиразолона



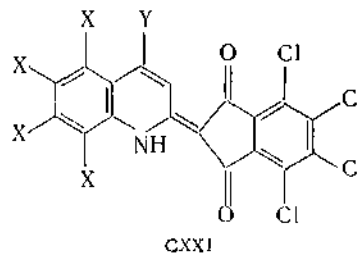
СХХ

Хинофталоны

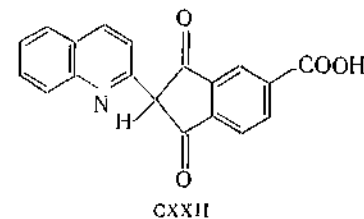
Бариевые лаки Хинолиновых желтых [186, с. 1370] отличаются яркостью оттенка. В настоящее время Кислотный желтый 3 (СI 47005) еще фигурирует в ассортименте красителей для лаков, хотя и имеет ограниченное применение. Группа хинофталоновых красителей, несмотря на ее малочисленность, привлекает внимание исследователей. Об этом свидетельствует несколько патентов на пигментные красители.

Так, описаны пигменты общей формулы СХХI от желтого до оранжевого цветов [448]. Они прочны к растворителям, свету и нагреванию. Их синтез осуществляется из тетрахлорфталевого ангидрида и замещенных хинальдинов, где X может быть атомом галогена, а Y = H, C₆H₅, CH₃ или CONH₂. Недавно опубликован патент [449] на красные пигменты — бисхинофталоновые производ-

ные пиromеллитовой кислоты

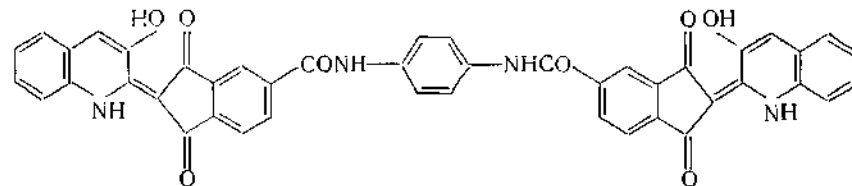


СХХI



СХХII

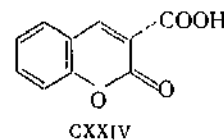
Для крашения полиэфирных волокон предложен [450] карбоксихинофталон (СХХII) — зеленовато-желтый пигмент, получаемый при взаимодействии хинальдина с тримеллитовым ангидридом. Согласно [451] аналогичный карбоксихинофталон из 3-гидроксихинальдина обрабатывают хлористым тионилем, а образовавшийся хлорангидрид (2 моль) конденсируют с 1 моль диамина в среде растворителя. Например, если использовать *n*-фенилендиамин, то получается оранжево-желтый пигмент СХХIII, который пригоден для крашения пластмасс и синтетических волокон в массе



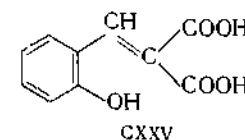
СХХIII

Конденсированные пигменты

Кумарин-3-карбоновая кислота (СХХIV) превращается при щелочном гидролизе в 2-гидрокси- α -карбоксикоричную кислоту (СХХV), которая может быть введена в реакцию азосочетания, например с диазотпропановым 4-хлор-2-аминотолуолом. Полученный продукт при нагревании в среде сильной кислоты переходит в лактон. Результирующее моноазосоединение превращают в хлорангидрид, 2 моль которого затем конденсируют с диамином. При этом образуется миграционноустойчивый пигмент СХХVI, имеющий оранжевый цвет [452]



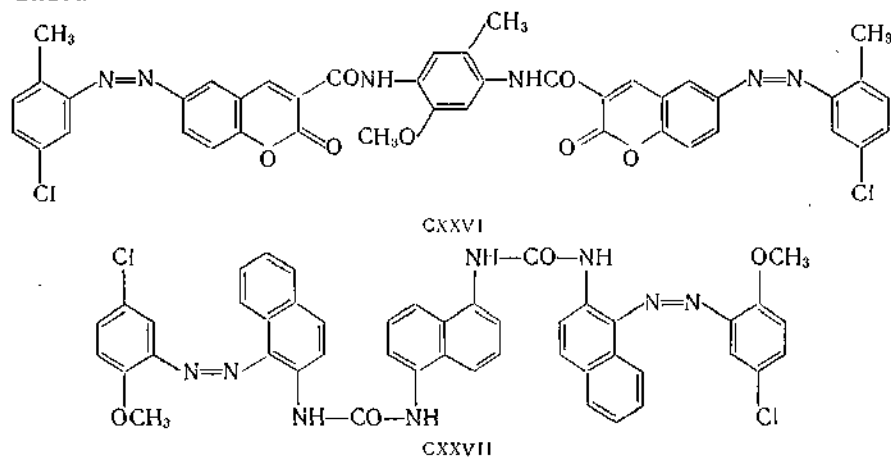
СХХIV



СХХV

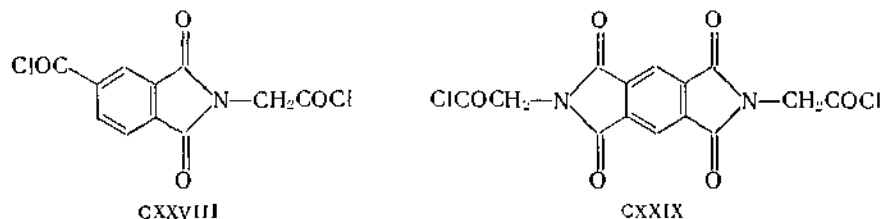
Другие пигменты образуются при взаимодействии 2 моль аминоазосоединений с диизоцианатом [453] или терефталойлхлоридом

[454]. Например, прочный к свету и миграции в поливинилхлориде красновато-желтый пигмент СХХVII получают из азосоединения 4-хлор-2-аминоанизол → β-нафтиламин и нафталин-1,5-диизоцианата



В недавно опубликованном патенте [455] упоминаются другие пигменты, полученные при конденсации ди- и триизоцианата с гидроксизокрасителями или гидроксинафтихинонами.

Предлагается использовать пигменты, содержащие триметиллитамидные и пиромеллитамидные группы [456]. Их синтезируют конденсацией 2 моль аминоантрахинона или аминоазосоединения с 1 моль дихлорангидридов СХХVIII или СХХIX. Например, из 1-амино-5-бензамидоантрахинона и СХХIX получают красновато-желтый пигмент. Соединение СХХIX с 1-аминоантрахиноном образует желтый пигмент

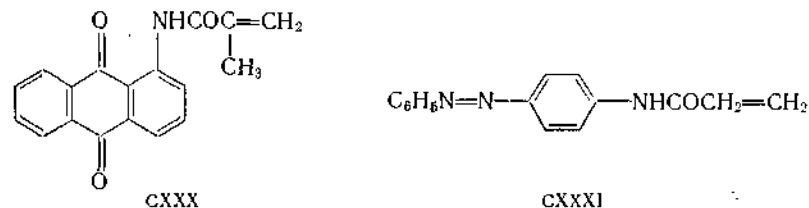


Макромолекулярные пигменты

Превосходная прочность конденсационных пигментов частично обуславливается наличием амидных связей и большим размером молекул по сравнению с классическими пигментами. Идея синтеза макромолекулярных пигментов логически вытекала из усилий, направленных на создание все более и более высокомолекулярных пигментов.

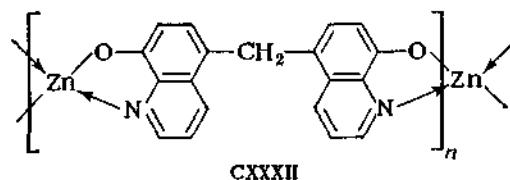
Первые макромолекулярные азосоединения описаны в патентах [457]. Их синтезируют нитрованием стирильного сополимера, последующим восстановлением и диазотированием. Затем диазосоединение сочетают, например, с резорцином или салициловой кислотой. Совсем недавно красные азопигменты были получены на основе макромолекулярных азосоставляющих и простых диазониевых солей. Например, диазотированную антрахионовую кислоту сочетают с новولاком, а образующееся азосоединение подвергают реакции сшивания под действием формальдегида [458]. Согласно патенту [459] диазотированную нафтионовую кислоту сочетают с сополимером, полученным из акриловых мономеров, один из которых представляет *m*-акрилоиламинофенол. В другом патенте [460] используют диазониевую соль 3-амино-4-метоксибензамида и сополимер акриламида с 3-(2-гидрокси-3-нафтоил)аминометакриланлидом.

Макромолекулярные пигменты можно также получить из полимеризующихся мономерных красителей. Так, при полимеризации 1-метакрилоиламиноантрахинона (СХХХ) образуется желтый пигмент [461]. Более интересна, по-видимому, сополимеризация мономерного красителя с бесцветным мономером, взятым в избытке. Этот метод используется для азонидных и антрахионовых мономеров. Например, сополимеризация 4-акрилоиламиноазобензола (СХХXI) с метилметакрилатом приводит к желтому пигменту [462]. Сополимер может быть сшитым, если мономерный краситель содержит группы, которые способны вступать в конденсацию (например, гидроксиметильные группы) [463]



Получены также металлсодержащие макромолекулярные пигменты. Некоторые из них представляют сополимеры, аналогичные только что рассматривавшимся, в которых мономерный краситель имеет комплексообразующие группы [464]. Таким образом, краситель 4-сульфамонл-2-аминофенол → *N*-акрилоил-И-кислота после сополимеризации и металлизации кобальтом дает красный пигмент. Описаны полимеры самого разнообразного типа. Они образуются из лигандов — производных 8-гидрокси-5-хинолина [465]. Например, цинковый комплекс бис(8-гидрокси-5-хинолин)метана является желтым линейным полимером СХХХII с необычайной термической устойчивостью. С другой стороны, из пиромеллитового ангидрида были получены зеленые полифталоцианины меди [466]. Их устойчивость даже превышает стабильность

фталоцианина меди. Они обладают полупроводниковыми свойствами



Сополимеры неопределенного состава, которые могут быть использованы как коричневые или черные пигменты для типографских чернил, образуются из смеси углеводов, включающих олефины, диены, циклодиены и ароматические углеводороды [467]. Полимеризацию осуществляют под давлением при высокой температуре в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса и дегидрирующего вещества.

Макромолекулярные пигменты можно также получить поликонденсацией (см. также LXXIII, CXVIII). Некоторые патенты описывают красители, предназначенные для поликонденсации с компонентами полиэфирных или полиамидных волокон, в частности тетракарбоксифталоцианины [468].

В 1963 г. получены очень устойчивые к растворителям и нагреванию пигменты, образующиеся при смешении компонент аминопласта или фенопласта и водорастворимых красителей, которые содержат группы, способные реагировать с формальдегидом [469]. Эти пигменты образуются при конденсации в кислой среде. Аналогичные пигменты, описанные в 1959 г., получают из красителей, содержащих диаминотриазинильную группу, которая конденсируется с компонентами меламиновой смолы или другого аминопласта.

Предложены водорастворимые красители, реагирующие за счет хлортриазинильной группы с аминопластом в щелочной среде [471]. В действительности этот случай относится к крашению бесцветного макромолекулярного соединения активным красителем. Аналогично образование пигментов можно осуществить фиксированием кислотных или основных красителей на ионообменных смолах противоположной полярности [472]. В патентах описаны другие многочисленные пигменты, в которых высокой молекулярной массой обладает только субстрат. Их правильнее называть не макромолекулярными пигментами, а лаками с органическим субстратом. Известно, что к такому типу лаков относятся применяемые к практике флуоресцентные пигменты.

Разнообразные гетероциклические пигменты

Остается упомянуть пигменты, не составляющие единую группу, общность которых состоит лишь в наличии гетероциклического ядра. Самый старый из них — Пигмент черный I (CI 50440)

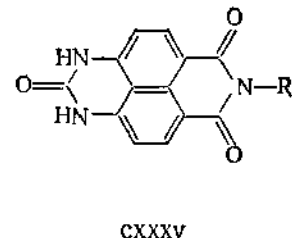
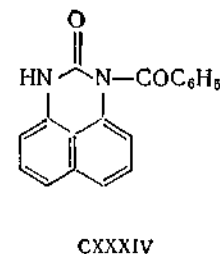
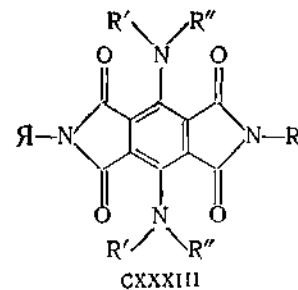
или Анилиновый черный. Для применения в качестве пигмента его получают в субстанции [186, с. 890]. Известно, что он представляет сложный азин, строение которого точно не установлено. Так как окисление анилина проводится бихроматом в кислом растворе в присутствии сульфата меди, пигмент содержит частично связанный хром и медь. Избавиться полностью от этих металлов довольно трудно, тем не менее значительная их часть удаляется обработкой разбавленной серной кислотой. Деметаллированный таким способом анилиновый черный (Пигмент черный концентрированный) обладает более высокой красящей способностью, чем дополнительно не обработанные формы пигмента. Однако недеметаллированный пигмент имеет более широкое применение в практике. Существуют также марки, полученные из смесей анилина и *o*-толуидина или ксилидина. Анилиновые черные имеют превосходную прочность и практически являются единственными черными органическими пигментами. Несмотря на это, они применяются значительно меньше, чем газовые сажи.

Теперь уже устаревший Ганза зеленый GS (CI Пигмент зеленый 9) представляет железный комплекс азинового соединения неизвестного строения. Его синтез осуществляют из 1,2-диаминонафталин-5-сульфокислоты [186, с. 1366].

Азиновые пигменты, описанные в 1966 г. [473], образуются при взаимодействии 2 моль 9,10-фенантренхинона с 1,2,4,5-тетраминобензолом (кирпично-красный) или с 2,3,7,8-тетраминофеназином (темно-пурпурный).

В патентах приводятся другие заслуживающие внимания гетероциклические пигменты. Однако ни один из них в настоящее время не выпускается.

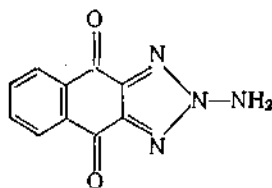
В 1961 г. получены патенты [474] на синие и фиолетовые пигменты общей формулы CXXXIII, в которой R, R', и R'' представляют H, алкил или арил. Эти производные 3,6-диамнопиромеллитовой кислоты относятся к диимидам, подобным Периленовым красным. Однако их молекулы значительно меньше. Такие пигменты пригодны для крашения поливинилхлорида



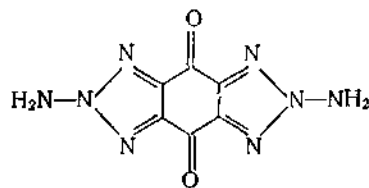
N-Бензоилперимидон (CXXXIV) — очень прочный к свету зеленовато-желтый пигмент имеет некоторую аналогию с перино-

нами. Его пигментное кондиционирование соевым размолом и обработкой диметилформамидом приводится в [475]. Другие желтые пигменты относятся к имидам перимидон-6,7-дикарбоновой кислоты и имеют общую формулу СХХХV, где R = H, алкил или арил. Их синтез осуществляют из 4,5-диаминонафталевого ангидрида [476]. Обработка фосгеном в растворе нитробензола приводит к перимидон-6,7-дикарбоновому ангидриду, который затем превращают в имид при действии аммиаком или амином.

В 1963 г. получены пигменты, пригодные для пластмасс: аминотриазоло-1,4-нафтохинон желтый (СХХХVI) и бис(аминотриазоло)-1,4-бензохинон оранжевый (СХХХVII) [477]. Для синтеза СХХХVII сначала проводят реакцию хлоранила с азидом натрия в диметилформамиде. Образующийся 2,3,5,6-тетраазидобензохинон обрабатывают трифенилфосфином в метиленхлориде. Гидролиз полученного соединения дает конечный пигмент

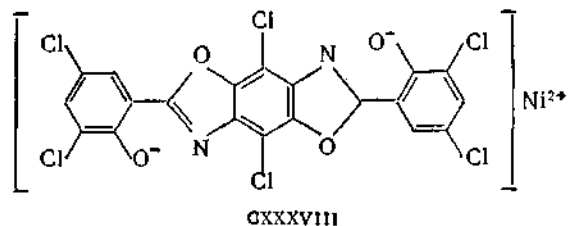


СХХХVI



СХХХVII

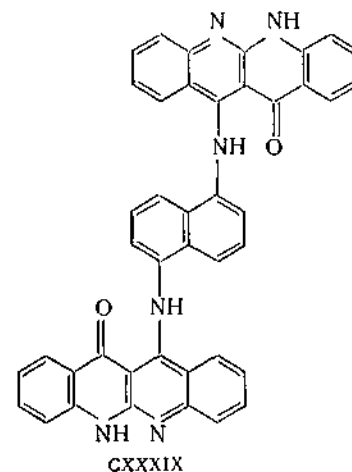
В патенте [478] описаны металлические комплексы бисоксазолов от желтого до красного цвета, которые можно использовать в качестве пигментов. Например, желтый пигмент (СХХХVIII) образуется в результате реакции 2,5-диамино-3,6-дихлорбензохинона с 2 моль 3,5-дихлорсалицилового альдегида в среде растворителя при 190 °С и последующего металлирования ацетатом никеля в диметилформамиде при 120 °С



СХХХVIII

В другом патенте [479] приводятся желтые и оранжевые пигменты, устойчивые при высокой температуре. Их получают конденсацией диамина с 2 моль 11-хлор-12-гидроксидибензоафтиридина. В случае 1,5-диаминонафталина образуется желтый пигмент

СХХХIX, который не мигрирует в поливинилхлориде



СХХХIX

ОЦЕНКА СВОЙСТВ ПИГМЕНТОВ

Свойства пигментов оцениваются с помощью ряда тестов, предназначенных для определения их физических, технологических свойств и пригодности для практического использования. Они имеют особое значение для химика, который занимается поиском новых пигментов и хочет оценить их качества по сравнению с имеющимися.

Тесты можно подразделить на две категории.

А. Тесты, выполняемые непосредственно на пигментах. Они включают главным образом физические тесты, и их число относительно ограничено. Они полезны, но сами по себе недостаточны, так как ценность пигмента зависит прежде всего от его свойств непосредственно в той среде, для которой он может быть использован.

Б. Тесты, выполняемые на материалах, окрашенных пигментами. Большинство из них служит для проверки технологических свойств пигментов. Существует очень большое число таких тестов, что объясняется чрезвычайным разнообразием применения пигментов. Новые области использования, как правило, требуют привлечения и новых тестов. Наиболее важные из них связаны с оттенком, красящей способностью, дисперсностью и светопрочностью — качествами, которые не могут быть установлены на самих пигментах.

Некоторые тесты обеих категорий в нескольких странах стандартизованы (ASTM, DIN, BS, AFNOR, CEI, ISO). Специальные стандарты установлены для большинства минеральных и

немногих органических пигментов: голубого фталоцианина меди (ASTM D 963-65), Толуидинового красного и паракрасных (ASTM D 656-49, D 970-65T, D 475-49, D 475-50T).

ТЕСТЫ НА ПИГМЕНТЫ

Внешний вид пигмента — в кусках, которые выгружены из сушилки, или в порошке из мельницы — уже дает производителю определенную информацию о качестве полученного продукта. Крошковатость пигмента можно оценить специальным тестом, помещая небольшое количество пигмента на бумагу и более или менее сильно растирая его кончиком пальца. Экспериментатор может оценить небольшие различия в текстуре (мягкая или жесткая) и даже приблизительно определить оттенок и яркость пигмента. Однако такие наблюдения позволяют только грубо судить о том, насколько успешно проведены синтез, промывка и сушка пигмента.

Оценка дисперсности

Дисперсность пигмента играет огромную роль. Ее влияние на оттенок, красящую и особенно на кроющую способность хорошо известно. Частицы пигмента неоднородны по величине, и иногда интересно определить распределение частиц по размеру. Небольшую информацию об этом можно получить с помощью просеивания.

Просеивание. Просеиванием можно, по крайней мере, обнаружить наличие грубых частиц и определить их содержание в пигменте. Как правило, такие грубые частицы представляют агломераты, остающиеся после недостаточного размола. Их присутствие особенно вредно для пигмента с жесткой текстурой. В описываемом методе используют различные сита, диаметр отверстий которых зависит от предъявляемых требований. Просеивание можно осуществить сухим способом, слегка затирая мягкой кистью до тех пор, пока оставшийся пигмент не будет проходить сквозь сито. Однако наиболее предпочтительно просеивание под струей воды, как это рекомендовано в стандартах ASTM D 185-45 и AFNOR T 30-024. Согласно ASTM для пробы берут образец пигмента 10 г и сито № 325 размером 7,62 см и просеивают под краном, из которого вытекает 300—500 мл воды в минуту. Операцию проводят при постоянном затираннии кистью до тех пор, пока вода не станет совершенно чистой. Оставшийся на сите остаток сушат и взвешивают.

Распределение частиц по размеру. На практике в результате отсутствия достаточно мелких сит не удается осуществить полный анализ размера частиц пигмента. Фактически диаметр частиц составляет меньше 10 и часто даже 1 мкм. Методики определения

размера частиц даны в ASTM D 1366-65. Находят следующие характеристики: средний размер частиц; параметр крупнозернистости (диаметр отверстий сита, через которое проходит 99,5% пигмента); параметр дисперсности, рассчитываемый из кривой распределения. В основных методах определения используют микроскопию и седиментацию.

Визуальная микроскопия не позволяет провести полный анализ размеров частиц органических пигментов. Важные измерения могут быть получены главным образом с помощью электронной микроскопии. Однако испытуемый образец так мал, что по нему очень трудно судить о действительном распределении частиц по размеру. Более того, точная оценка дисперсности затруднена из-за сложности получаемых этим методом фотографий.

В основе гравитационной седиментации лежит метод Андерсена. Суспензия пигмента протекает через пипетку; образцы жидкости упаривают досуха и взвешивают [480]. Недостаток этого метода заключается в том, что он непригоден для частиц размером менее 2 мкм.

Недавно разработан более приемлемый для органических пигментов метод — центробежная седиментация [7, с. 92], в частности, дисковая центрифуга Joyce LoebI позволяет проводить анализ пигмента с размером частиц в пределах от 0,04 до 1 мкм [481]. Микрогранулометр Каста [482] пригоден для частиц 0,8—4,0 мкм.

Кристаллическая форма

Кристаллическую форму пигментов полезно исследовать с помощью электронной микроскопии. Как было уже сказано, возможности визуальной микроскопии ограничены. Однако этот метод иногда дает возможность проверки формы и цвета микрокристаллов пигмента в процессе его производства.

Полезным дополнительным методом оценки полиморфных пигментов является исследование их с помощью рентгенооскопии, которая позволяет, например, определить соотношение α - и β -форм голубого фталоцианина меди.

Плотность

Знание плотности необходимо для установления рецептуры суспендирования пигмента в жидком связующем. Полезно также определение размера частиц, удельной поверхности и компактности. Определение плотности проводят с помощью хорошо известного пикнометрического метода, детально описанного в ASTM D 153-54. В качестве иммерсионной жидкости применяют керосин. Необходимо тщательно удалять воздух, содержащийся в пигменте. Этого достигают вакуумированием, и чем больше требуемая точность анализа, тем более глубоким должен быть вакуум.

Насыпная плотность и удельный объем

Под насыпной плотностью понимают отношение массы пигмента, которая может поместиться в сосуде, к объему сосуда. Ее обычно выражают в килограммах на литр или в фунтах на галлон. Наоборот, удельный объем — это объем в литрах, занимаемый одним килограммом пигмента при обычном заполнении. Он также может быть выражен в галлонах на фунт. Измерение осуществляют путем полного заполнения пигментом цилиндрического сосуда известного объема (например, 100 мл) без утрамбовки. Удельный объем рассчитывают после определения массы по разности массы заполненного и пустого цилиндра.

Знание удельного объема полезно для составления рецептур. Высокое значение насыпного объема (например, 4 л/кг) обычно свидетельствует о хорошей дисперсности и текстуре. Однако недостаток такого пигмента состоит в том, что он занимает много места при транспортировке. Значение удельного объема можно заметно уменьшить без ухудшения качества деаэрацией пигмента в вакууме.

В дополнение к удельному объему иногда находят объем, полученный после утрамбовки пигмента в сосуде (DIN 53194). Он, разумеется, имеет меньшее значение. Компактность, выражаемая в процентах, представляет отношение насыпной плотности к плотности.

Определение влажности

Содержание очень небольшого количества воды может значительно изменить свойства пигмента (дисперсность, красящую способность) в определенной среде. Поэтому сначала полезно проверить сухость пигмента, а затем определить влагу, поглощаемую пигментом при воздействии влажной атмосферы.

В соответствии с ASTM D 1208-65 содержание воды определяют помещением 50 г пигмента в 100 мл толуола и последующей отгонкой растворителя. Конденсат собирают в градуированную приемную ловушку, в которой происходит отделение воды от толуола. Перегонку продолжают до тех пор, пока не будет происходить дальнейшее увеличение объема водного конденсата. Из этого объема можно легко рассчитать содержание воды в пигменте.

Согласно ASTM D 280-33 гигроскопическую влагу определяют по потере массы пигмента, выдержанного в течение 2 ч при 105—110°C.

Определение водорастворимых веществ

К водорастворимым соединениям, которые может содержать пигмент, обычно относятся минеральные соли (хлорид, сульфат натрия), остающиеся после производства пигмента. Их присутствие указывает на недостаточную промывку. Эти соли оказы-

вают неблагоприятное действие на свойства пигмента, особенно на его текстуру. В пигменте могут присутствовать другие растворимые вещества: канифольное мыло или мыла жирных кислот, поверхностно-активные вещества, остатки исходных продуктов и т. д. Иногда пигмент содержит водорастворимый краситель, который можно обнаружить по окраске воды. Однако следует помнить, что при контакте с водой лаки способны гидролизиться и переходить в раствор.

Растворимые вещества определяют экстракцией водой с последующим выпариванием досуха. В соответствии с ASTM D 1208-65 для экстракции берут 10 г пигмента, 100 мл воды и кипятят в течение 5 мин. Объем экстракта доводят до 250 мл водой и отфильтровывают; 100 мл фильтрата упаривают досуха при 125°C. Содержание водорастворимых веществ рассчитывают из массы остатка.

Зольность

Обычно пигментные красители имеют очень низкую зольность, обусловливаемую наличием солей в процессе производства. Очевидно, большую зольность содержат металлические комплексы, тонеры и особенно лаки. Определение содержания золы важно при определении количества наполнителя в пигменте.

Зольность определяют методом сжигания: например, 2 г пигмента сжигают в тигле и взвешивают остаток (ASTM D 970—65T, 1208-65).

Устойчивость к растворителям

Большое значение имеет оценка устойчивости пигментов к воде, маслу, растворителям и пластификаторам с помощью тестов на растворимость. Например, полезно определить, растворяется ли пигмент в указанных жидкостях и в какой степени, а также получить ответ на вопрос, содержит ли пигмент растворимые окрашенные примеси.

В нестандартизованных тестах небольшое количество пигмента энергично встряхивают с жидкостью в пробирке и дают отстояться. После полного осаждения пигмента определяют степень закрашивания жидкости, а устойчивость пигмента оценивают по пятибалльной шкале (сильное закрашивание — 1 балл, отсутствие закрашивания — 5 баллов). Если пигмент не оседает или оседает очень медленно, то необходимо провести центрифугирование или фильтрование.

Устойчивость к воде. Пробу проводят либо встряхиванием с водой при комнатной температуре, либо кипячением, например в течение 5 мин. Если фильтруют через бумажный фильтр, то операцию необходимо повторить несколько раз до тех пор, пока в фильтрате будут отсутствовать суспендированные частицы пигмента. Пигмент становится очень гидрофилен в присутствии

поверхностно-активного вещества. Это может привести к появлению сильного закрашивания.

Устойчивость к растворителям. Пробу осуществляют при комнатной температуре, нагревании до 100 °С или при кипении растворителя. Если необходимо, проводят фильтрование, как и в предыдущем случае. Для проб обычно используют такие растворители, как этанол, бутанол, ацетон или метилэтилкетон, бутилацетат, толуол или ксилол, уайт-спирит, сольвент-нафта, трихлорэтилен, целлозольв, диэтиленгликоль и NC-растворители (смеси, обычно используемые для растворения нитроцеллюлозы; например, смесь ацетона, бутилацетата, целлозольва и толуола).

Устойчивость к маслу и пластификаторам. Для этих жидкостей проведение проб описанным ранее способом невозможно. Пигмент затирают шпателем на стеклянной пластинке с небольшим количеством жидкости до образования густой пасты. Затем паста разбавляется той же жидкостью до придания достаточной текучести. Каплю пасты наносят на фильтровальную бумагу. Закрашивание вытека масла (или пластификатора) оценивают по пятибалльной шкале, используя в качестве стандарта пятно той же самой жидкости в чистом виде. Чрезвычайно мелкие пигменты могут диффундировать в ореол и затруднять проведение пробы.

Рассматриваемая проба проводится главным образом с льняным, иногда с касторовым маслом и олеиновой кислотой. Из пластификаторов используют диоктилфталат, дибutilфталат и трилilфосфат.

Определение значения рН

Знание рН пигмента (на самом деле рН его водного экстракта) полезно, например, в случае типографских чернил, красок. Особенно важно рН для промывки, которая протекает легче при рН выше 6. При определении этого свойства соотношение пигмент/вода не должно быть слишком высоким, так как водный экстракт практически не обладает буферными свойствами. Обычно соотношение берут 1 : 10.

В ASTM D 1208-65 рекомендованы электрометрические измерения с использованием свежепрокипяченной дистиллированной воды. Пигмент (5 г) встряхивают с 50 г воды и измеряют рН со стеклянным электродом при 25 °С. Реже рекомендуется колориметрический метод с применением подходящего индикатора.

Стойкость к кислотам и щелочам

Подобные прочностные характеристики определяют суспендированием определенного количества пигмента в разбавленной кислоте или щелочном растворе при комнатной температуре. После отстаивания в течение некоторого времени, например через 2 ч, отмечают изменение оттенка и закрашивание, сравнивая с суспензией пигмента в дистиллированной воде.

пензией пигмента в дистиллированной воде. Результаты оценивают по пятибалльной шкале (отсутствие закрашивания и видимых изменений — 5 баллов). Для кислотного теста обычно применяют 5% соляную кислоту. В качестве щелочного раствора чаще всего берут 1% раствор едкого натра, хотя в Colour Index рекомендуется 5% раствор карбоната натрия — менее жесткий реагент. С другой стороны, ASTM 970-65T устанавливает более жесткие условия для проведения проб на Паракрасный и Толуидиновый красный (азотная кислота 3 : 5, соляная кислота 1 : 1, едкий натр 100 г/л).

В некоторых случаях, например для пигментов, предназначенных для известковых красок, оценку прочности к извести проводят следующим путем. Готовят сухую молотую смесь пигмента с гашеной известью и суспендируют ее в воде. Изменение внешнего вида пигмента оценивают сравнением с аналогичной суспензией, для которой вместо извести берут сульфат бария.

Маслоемкость

Маслоемкость — минимальное количество масла, необходимое для смачивания всего взятого пигмента и получения густой пасты. Ее обычно выражают в граммах льняного масла, требуемого для 100 г пигмента (BS 3483, 1962), или фунтах масла для 100 фунтов пигмента (ASTM D 281-31). Маслоемкость можно выразить в миллилитрах масла на 100 г пигмента (AFNOR T 30-022).

Маслоемкость представляет важную характеристику пигментов вследствие зависимости ее от размера частиц и смачиваемости органическими жидкостями (органогидрофильные свойства). Определив маслоемкость, можно приблизительно оценить критическую объемную концентрацию пигмента в краске или типографских чернилах. Если пигмент поглощает слишком много масла, то это может привести к чрезмерной вязкости типографских чернил на его основе.

Наиболее распространенный метод измерения маслоемкости описан в ASTM D 281-31. Для этого 1 г сухого пигмента помещают на стеклянную пластинку и затем добавляют к нему из градуированной пипетки по каплям техническое льняное масло. Каждая капля масла, вносимая в пигмент, затирается шпателем. Пробу завершают, когда количество используемого масла точно соответствует образованию очень густой, замазкообразной пасты. По делениям бюретки отсчитывают количество миллилитров добавленного масла и, зная плотность (0,93), получают массу льняного масла по отношению к массе пигмента.

В ASTM D 1483-60 описан другой метод определения маслоемкости, называемый методом Гарднера—Колемана. В этом случае смешение масла с пигментом проводят при простом перемешивании, без затиранья.

ТЕСТЫ НА МАТЕРИАЛЫ, ОКРАШЕННЫЕ ПИГМЕНТАМИ

Внешний вид пигмента в порошке или фильтр-прессном осадке не дает точной информации об оттенке, который будет придан материалам при крашении данным пигментом. Разработано множество ценных тестов на материалы, в которых оценивается цвет пигмента и его красящая способность.

Колориметрические характеристики

С помощью регистрирующего спектрофотометра можно определить колориметрические характеристики краски: спектр диффузного отражения, преобладающую длину волны, трехцветные координаты системы Международной комиссии по освещению, параметры системы Мюнзеля и т. д. Эти показатели приведены в каталогах производителей пигментов и дают возможность потребителю получить краски стандартного цвета. Однако такие точные определения обычно не проводятся и на практике пользуются более простыми тестами.

Основной тон, оттенок и красящая способность

Основной тон. Общий метод оценки включает диспергирование пигмента в связующем, которое может быть льняным маслом, литографским или нитроцеллюлозным лаком. Это дает полнотонную краску. Разбеленные краски получают смешением полнотонной и белой красок. Последняя представляет собой дисперсию белого пигмента, который может быть двуокисью титана, окисью цинка или литопоном в том же связующем.

Получение красок на масле описано в ASTM D 387-60 (стандартный метод определения основного тона и красящей способности). Пигмент и связующее смешивают в подходящих пропорциях до образования такой консистенции, чтобы паста могла быть просто сброшена со шпателя легким движением руки. Краски получают затиранием смеси на стеклянной пластине стандартным стеклянным пестиком. Затирание необходимо проводить при очень точном соблюдении условий (несколько циклов установленного числа затиров, при этом паста после каждого цикла собирается шпателем). Ту же операцию можно с успехом осуществить, используя автоматическое затирание (Hoover Muller, Braive Muller) с применением двух стеклянных дисков — подвижного и вращающегося. Давление на пластинах регулируется, а число оборотов регистрируется счетчиком.

Полнотонную краску переносят шпателем на металлическую или стеклянную панель или лист плотной бумаги и наблюдают основной тон. Обычно для сравнения рядом наносят полученную аналогичным способом краску из стандартного пигмента. Такое

сравнение позволяет получить информацию о яркости, возможном бронзировании и степени дисперсности. Под основным тоном (обертонном) в ASTM (D 16-64) понимают цвет, наблюдаемый в отраженном свете, слоя смеси пигмент — связующее такой толщины, которая достаточна для того, чтобы полностью скрыть основу.

Однако Пратт [483] проводит различие между основным тоном, который определяется цветом толстого слоя краски на бумажной подложке, и обертонном, определяемым в тонком слое.

Подтон. Интересно также оценить подтон, под которым по Пратту понимают «обертонную порцию, исследуемую в проходящем свете». В ASTM подтон — это «цвет тонкого слоя смеси пигмента со связующим, нанесенного на белую подложку». Сравнение подтона исследуемого и стандартного пигмента позволяет выявить различие в оттенке. С другой стороны, если между основным тоном и подтоном пигмента существуют большие различия, то при изменении толщины слоя пленки будет наблюдаться большая разница в цвете.

Оттенок. Определяется по ASTM как цвет, получаемый при смешении белого пигмента или краски, взятой в преобладающем количестве, с испытуемым пигментом или краской. Поэтому оттенок много светлее и значительно менее насыщен, чем сам цвет. Оттенок оценивают исследованием разбеленных красок, нанесенных на панель. На практике степень разбеления изменяют в широких пределах от 5 до 200 ч. белого пигмента на 1 ч. цветного пигмента. Количество необходимого белого пигмента в случае двуокиси титана меньше, чем в случае окиси цинка. Оттенок пигмента оценивается сравнением с оттенком стандарта, нанесенного рядом с исследуемым образцом и в той же степени разбеленного. Таким сравнением можно обнаружить небольшие различия в цвете, чистоте и насыщенности.

Красящая способность. Красящую способность пигмента можно определить как его способность окрашивать дисперсию белого пигмента. Если при сравнении оттенков пигмента и стандарта с одинаковой степенью разбеления обнаруживается различие в насыщенности, то необходимо повторять сопоставление оттенков, различной степени разбеленных, до полного совпадения интенсивности цветового тона сравниваемых образцов. При этом можно рассчитать красящую способность, которая представляет выраженное в процентах отношение количества испытуемого пигмента к количеству стандарта в эквивалентно разбеленных пастах.

Точную оценку красящей способности можно провести только при отсутствии различия в цвете у исследуемого и стандартного пигментов. Чем выше это различие, тем менее надежна оценка. Погрешность уменьшается при сравнении оттенков с большей степенью разбеления.

При оценке основного тона и оттенков в таких материалах, как резина и пластмассы, очевидно, требуются иные методы. В этих

случаях пигмент в порошке или пасте вводят в материал, используя мощные смесители с обогреваемыми цилиндрами. При добавлении подходящего количества белого пигмента получают различные оттенки. Принцип сравнения остается тем же.

Легкость размола и диспергирования

Важно оценить способность пигментов диспергироваться в среде, для крашения которой они предназначены. Это свойство зависит не только от размера частиц и рыхлости агрегатов (текстуры), но и от состояния поверхности частиц (гидрофильные или органиофильные), а также от природы окрашиваемой среды.

Для того чтобы получить краски, готовят дисперсию пигмента в олифе по методу, описанному на стр. 410, и подвергают размолу. Это можно сделать на вальцовой или шаровой мельнице, жерновой мельнице с каменными жерновами и т. д. Желательно, чтобы пигмент как можно быстрее достигал максимально возможного для него состояния дисперсии, так чтобы механическая работа размола занимала минимальное время. Легкость размола пигмента можно оценить двумя различными методами.

Первый применяется в практике красочной промышленности. В нем наблюдают зависимость дисперсности частиц от времени измельчения. Дисперсность измеряют с помощью специального прибора типа Hegman или North. Принцип измерения описан в ASTM D 1210-64. Измерительным прибором служит стальной блок, содержащий калиброванную клиновидную канавку. Краску намазывают на эту канавку и затем тянут вниз по ее длине с помощью скребка. В некоторой точке вдоль канавки будут видны частицы или агломераты. Эту точку отсчитывают непосредственно по калиброванной шкале.

Второй метод заключается в последовательном увеличении интенсивности в процессе размола. Красящую способность, достигаемую через разное время размола, оценивают сравнением с красящей способностью после полного размола. Последней приписывают значение 100. Затем строят графическую зависимость красящей способности от времени размола, форма которой хорошо характеризует легкость размола. Этот метод, особенно распространенный во Франции, более пригоден, чем первый, для оценки диспергируемости органических пигментов в связующих.

Полезна также оценка диспергируемости пигментов в пластмассах, особенно в поливинилхлориде. С этой целью пигмент и поливинилхлорид смешивают в обогреваемом цилиндрическом смесителе при постоянной температуре, например 160°C. Время, необходимое для достижения полного размола, может быть оценено при прямом визуальном наблюдении. Обычно оно изменяется в пределах 5—30 мин.

Другая, более важная и более жесткая, оценка диспергируемости в поливинилхлориде может быть проведена следующим способом. Пигмент и поливинилхлорид смешивают в экструдере при постоянном механическом усилии. Выходящий прут затем пресуют. Диспергируемость пигмента считают превосходной, если выходящий из пресса прут и поливинилхлоридный лист, полученный после смешения, окрашены однородно и с одной и той же насыщенностью. Наоборот, диспергируемость тем хуже, чем бледнее прут по сравнению с листом, полученным смешением. Диспергируемость особенно плоха, если на пруте наблюдаются вкрапления.

Устойчивость дисперсии

Пигменты иногда способны к флокуляции в красках, которые их содержат. Более того, некоторые пигменты «кристаллизуются», т. е. переходят в другую полиморфную модификацию с увеличением кристаллов. Как флокуляция, так и кристаллизация приводят к потере красящей способности. Типичным примером может служить голубой фталоцианин меди, α -форма которого кристаллизуется в дисперсии в связующем, содержащем ароматические углеводороды.

В ASTM D 963-65 для голубого фталоцианина меди описаны два теста: а) оценка по устойчивости дисперсии и б) оценка по стабильности дисперсии при хранении. По существу первый из них рассматривается как тест на устойчивость к флокуляции, в то время как второй скорее является тестом на устойчивость к кристаллизации. В действительности различить вклад каждого явления в наблюдаемые изменения свойств дисперсии невозможно.

Оба теста пригодны и для других пигментов и проводятся следующим образом. Фталоцианин голубой диспергируют в связующем на основе алкидной смолы и толуола; такую же дисперсию готовят из двуокиси титана. Для теста на устойчивость смешивают обе дисперсии в подходящих соотношениях и порцию полученного оттенка сразу разбрызгивают на панель. Пленке дают подсохнуть до состояния отлипа и затем полоску осторожно затирают пальцем. Через 30 мин на часть окрашенной панели наносят повторно слой той же краски. После двухчасовой сушки при комнатной температуре и одного часа при 105°C наблюдают разницу в насыщенности между первоначально окрашенной, затертой и повторно окрашенной зонами. Если последняя темнее, то имела место флокуляция (исследование проводят при сравнении со стандартом).

Для теста на стабильность дисперсии при хранении порцию свежеприготовленного оттенка разбрызгивают на панель. Остальную дисперсию пигмента хранят в течение 6 недель при 50—60°C в плотно закрытом сосуде. После охлаждения до комнатной температуры из нее готовят порцию краски и снова разбрызгивают. Это позволяет оценить уменьшение красящей способности в результате кристаллизации или флокуляции.

Кроющая способность и прозрачность

Кроющая способность пигмента — это его склонность придавать непрозрачность среде, в которой он диспергирован. Говорят, что пигмент непрозрачен, если это свойство у него сильно выражено, и прозрачен, если оно выражено слабо. Желательно, чтобы кроющие краски были непрозрачны. В других случаях (например, крашение текстильных материалов в массе) предпочтительнее прозрачные пигменты.

В соответствии с ASTM (D 16-64) кроющая способность — это способность используемой краски или красочного материала скрывать поверхность, на которую они однородно нанесены. Количество кроющую способность обычно выражают числом квадратных футов, на которые необходимо однородно нанести галлон краски или фунт пигмента для достижения необходимого эффекта*. Применяют также термин укрывистость.

Контрастное отношение, которое возникает при оценке кроющей способности и прозрачности, определяется в ASTM как отношение отражательной способности сухой пленки из краски над черным субстратом (с отражательной способностью 5% или меньше) к отражательной способности той же краски, эквивалентно нанесенной и высушенной, над субстратом с отражательной способностью 80%.

Кроющая способность имеет значение только для конкретного связующего и определенной концентрации пигмента. Согласно AFNOR T 30-001 она определяется как максимальная площадь черно-белой поверхности, которую можно однородно покрыть единицей массы пигмента, диспергированного в данном связующем и при данной концентрации, с тем чтобы скрыть контраст.

Относительная кроющая способность сухих красок может быть оценена сравнением со стандартом в соответствии с методом, описанным в ASTM D 344-39. Она выражается отношением количества испытуемой и стандартной красок, необходимых для достижения одного и того же контрастного ослабления. Метод включает равномерное нанесение установленного количества (в масс. ч.) испытуемой и стандартной краски на идентичные бумажные карты. Такие карты имеют смежные черные и белые зоны. После сушки поверхности исследуют визуально, с целью увидеть, обнаруживает ли образец степень контраста, которая равна, ниже или выше полученной на основе стандарта. Если имеется какое-либо расхождение, то исследование повторяют, используя различные количества (в масс. ч.) стандартной краски. Если концентрация пигмента в обеих красках одинакова, то такой тест будет показывать относительную кроющую способность испытуемого пигмента по сравнению с кроющей способностью стандарта. Измерение контрастного

* В СССР кроющую способность выражают количеством пигмента в граммах, необходимого для закраски 1 м² поверхности.

отношения дает хорошее представление о прозрачности краски. Контрастное отношение определяют на пленке определенной толщины с помощью рефлектометра. Отражательную способность измеряют на черных и белых подложках.

Очень простой прибор — криптометр Пфунда, состоящий из двух стеклянных пластинок, заключающих в себе слой краски в форме угла, — позволяет быстро замерять кроющую способность свежей краски.

Светопрочность

Светопрочность пигмента зависит от среды, в которой он диспергирован. Некоторые среды оказывают защитное действие, в то время как другие ускоряют изменение в оттенке. Определение светопрочности проводят на красках, отпечатках, окрашенных пигментами полосах пластмасс или резины и др.

Светопрочность оценивают хорошо известными методами, применяемыми для окрашенных текстильных материалов, путем сравнения со стандартной шкалой — обычно восьмибальной (BS 1006, AFNOR, G 07-011).

Существует также десятибальная шкала. Облучение осуществляют дневным светом через стекло (иногда от нескольких месяцев до одного года). Если информацию необходимо получить быстро, то достаточно облучить от 100 до 500 ч в аппарате типа ксенотест или федометр. Однако получаемые этим способом значения светопрочности не всегда надежны и могут отличаться от данных, полученных при облучении дневным светом.

Учитывая, что светопрочность зависит от насыщенности цвета, тест необходимо проводить на основном тоне и особенно в оттенках (по крайней мере, для двух оттенков с различной степенью разбеливания). Чем выше степень разбеливания, тем быстрее происходит выцветание. При использовании оттенков потемнение наблюдается редко. Чаще это имеет место для основных тонов. Однако в последнем случае изменение цвета обычно происходит только после продолжительного облучения.

Для пигментов, применяемых в наружных красках, особенно для эмалей горячей сушки, предназначенных для корпусов автомобилей, облучение светом необходимо дополнять испытанием к светопогоде.

Термическая устойчивость

Стойкость пигментов к нагреванию приобретает особое значение, когда они предназначены для эмалей горячей сушки, печатных красок, для окраски пластмасс и эластомеров. Тесты выполняются на нескольких различных по насыщенности цвета образцах (обычно трех). Краски наносят на металлические панели, которые помещают в термостат с постоянной температурой на более или менее продолжительный период времени. Как правило, тесты проводят

при трех температурах: 120, 150 и 180°C. Время выдержки зависит от природы связующего и составляет от 15 мин до 1 ч.

Термическую устойчивость можно характеризовать наиболее высокой температурой, при которой пигмент не испытывает никакого изменения в цвете и насыщенности. В некоторых случаях термическая устойчивость оценивается по пятибалльной шкале (5 баллов — никакого изменения) путем сравнения с контрольной панелью, не подвергавшейся нагреванию.

Для печатных красок тесты проводят при обработке паром в автоклаве при 120 и 133°C в течение 1 ч.

Если пигмент предназначен для резины, то проводят тест на устойчивость к вулканизации острым паром в автоклаве при 143°C в течение 45 мин. В этом тесте слой окрашенной пигментом резины покрывают миткалевой тканью. По изменению цвета пигмента и степени закрашивания миткаля оценивают термическую устойчивость по пятибалльной шкале.

В случае поливинилхлорида испытание ведут при 170°C в течение 30 мин. Стойкость к более высоким температурам вплоть до 280 или 300°C в течение 15 мин необходима в случае полистирола и полиолефинов. Любое возможное выцветание устанавливают по закрашиванию белой хлопчатобумажной ткани.

Прочность краски к повторному нанесению

Тесты на прочность к повторному нанесению, в основном, касаются пигментов, предназначенных для красок. Однако они представляют и общий интерес для получения информации о других свойствах пигмента. Фактически эти тесты являются тестами на устойчивость к растворителям. Они часто более важны, чем пробы, проводимые на порошкообразных пигментах.

Под заголовком «Устойчивость пигментов к растворителям» в ASTM D 279-31 описано четыре теста на прочность к повторному нанесению. Первый касается пигментов, используемых в лаках на основе эфира целлюлозы. Подходящее количество пигмента затирают с дибутилфталатом с помощью шпателя до образования густой пасты. Ее размешивают с лаком, и полученную краску наносят на панель, оставляя вокруг поле неокрашенного металла в 2,5 см. После высушивания в течение 30 мин на всю поверхность панели наносят слой белой краски, закрывая цветную зону, и сушат 24 ч. Если цвет секции, содержащей испытуемый пигмент под белой краской, не соответствует цвету примыкающей зоны, содержащей только белый лак, то пигмент считают закрашивающим.

Тенденция пигмента диффундировать или не диффундировать в белую краску зависит как от среды, в которой он диспергирован, так и от природы связующего вещества белой краски. Тесты всегда проводят на полнотонных или интенсивно окрашенных образцах,

Прочность к повторному нанесению имеет большое значение для эмалей горячей сушки. В этом случае три идентичных образца сушат при 110 или 120°C в течение 30—45 мин. Затем их покрывают белой краской на том же связующем и вновь сушат при 120, 150 и 180°C соответственно. Прочность к повторному нанесению при различных температурах оценивают по пятибалльной шкале (5 — никакого закрашивания белой эмали).

Устойчивость к миграции

Оценку миграции можно также рассматривать как тест на устойчивость к растворителям. Знание миграционной устойчивости имеет большое значение для пигментов, предназначенных для а) эластомеров; б) большинства пластмасс — поливинилхлорида (особенно пластифицированного), полиолефинов, ацетата целлюлозы, ацетобутирата и полиуретана.

Тест для резины. Перед вулканизацией полосу резины, окрашенную испытуемым пигментом, и полосу, содержащую белый пигмент, накладывают друг на друга и помещают в термостат при 80°C на 24 ч. Миграцию пигмента в белую резину оценивают по пятибалльной шкале.

Тест для поливинилхлорида. В соответствии с AFNOR 51-028 смесь, содержащую 100 ч. поливинилхлорида, 65 ч. диоктилфталата и 1 ч. стеарата кальция, окрашивают 1 ч. пигмента. Полученную из окрашенной смеси полосу термостатируют 72 ч. при 70°C в контакте с идентичной неокрашенной или лучше с полоской, пигментированной 1 ч. двуокиси титана. Миграцию в последнюю оценивают по пятибалльной шкале (никакой миграции — 5 баллов).

В практике используют и другой тест, в котором на полоске поливинилхлорида, пигментированного белым пигментом, делается отпечаток. Применяемые краски состоят из испытуемого пигмента, поливинилацетохлорида и растворителя кетонного характера. После выдерживания при 170—175°C в течение 15 мин оценивают миграцию пигмента на оборотную сторону полоски.

Различные тесты на устойчивость

Тесты для резины. Прочность к воде и спирту оценивают погружением 1 г окрашенной пигментом резины в 10 мл жидкости на 24 ч при комнатной температуре. Аналогичный тест проводят с бензином, но образец выдерживают в растворителе только 5 мин.

Прочность к щелочи оценивают после 30-минутной обработки в кипящем 2% растворе едкого натра. Прочность к мылу определяют затираем образца окрашенной пигментом резины с куском белого хлопка, пропитанного водным мыльным раствором (оценку проводят по степени закрашивания куска хлопка).

Испытание красок для оберток. Некоторые из тестов, стандартизованных в Европе (СЕI), включают прессование отпечатка между двумя полосками фильтровальной бумаги, пропитанной водой или водным раствором, в течение 24 ч. Так осуществляют тесты на прочность к воде (СЕI 03-59); к щелочи с 2,5% раствором едкого натра (СЕI 05-59); к мылу с 1% раствором стандартного мыла (СЕI 06-59); к моющим средствам с 1% раствором моющего средства (СЕI 07-59). После высушивания оценивают степень закрашивания фильтровальной бумаги, находившейся в контакте с лицевой стороной отпечатка.

Тесты на прочность к растворителям (СЕI 04-59) предусматривают погружение отпечатка на 5 мин. В качестве растворителей чаще всего используют этанол, смесь бутилацетата с толуолом и бутанол. Прочность к воску и парафину оценивают после погружения на 5 мин в расплавленное вещество при 80°C (СЕI 10-60).

Наконец, разработаны тесты на контакт с пищевыми продуктами: для сыров — контакт отпечатка с коркой и со свежесрезанным ломтиком (СЕI 08-60); для пищевых жиров и масел — контакт лицевой стороны отпечатка с листом фильтровальной бумаги, пропитанной маслом или расплавленным жиром (СЕI 09-60).

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. Lenoir*, Peintures, Pigments, Vernis, **35**, 303 (1959).
2. *W. B. Blumenthal*, Am. Dyestuff Repr., **35**, 529 (1946).
3. *D. M. Stead*, J. Oil Colour Chemists' Assoc., **43**, 124 (1960).
4. The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments, Ed. H. A. Lubs, N. Y., Reinhold, 1955, p. 628.
5. *К. Венкатараман*, Химия синтетических красителей. Т. III. Л., «Химия», 1974. 464 с.
6. *К. Венкатараман*, Химия синтетических красителей Т. I. Л., Госхимиздат, 1956. 804 с.
7. Пигменты. Введение в физическую химию пигментов. Под ред. Д. Паттерсона. Л., «Химия», 1971.
8. *A. Pugin*, Chimia (Aarau) Suppl., p. 60 (1968).
9. *L. S. Pratt*, «Chemistry and Physics of Organic Pigments», pp. 18, 304. Wiley, New York, 1947.
10. *A. Permut*, Am. Ink Maker, No. 11, 20 (1967).
11. *J. Lenoir, J. Ligot, M. Maigrot and Fran*, фр. пат. 1226652; 1246922; 1253937.
12. *M. Saltzman*, Offic. Dig., J. Paint. Technol. Eng., **35**, 245 (1963).
13. ICI, англ. пат. 855657; FH, фр. пат. 1391541; 1396714; Monsanto, пат. США 3354111.
14. Gy, фр. пат. 1438075.
15. Gy, фр. пат. 1476138.
16. ICI, голл. пат. 66, 11718; фр. пат. 1481733; 1489564; 1490126; FH, фр. пат. 1496298; 1559870.
17. KVK, голл. пат. 64,12115; 66, 11672.
18. KVK, фр. пат. 1491740.
19. *J. Lenoir*, Peintures, Pigments, Vernis, **35**, 442 (1959)
20. FH, пат. ФРГ 1212237.
21. Gy, швейц. пат. 393586; 424024.
22. IMP, фр. пат. 1309211.
23. DuP, пат. США 3032546.

24. Toyo Ink Man., япон. пат. 14432 ('66); СА, **66**, 19817f.
25. Gy, голл. пат. 67,07574.
26. Gy, фр. пат. 1486225.
27. *А. А. Кузнецов, Л. А. Шабанова*, авт. свид. СССР 184991
28. Gy, фр. пат. 1517252.
29. Gy, фр. пат. 1558622.
30. Fran, фр. пат. 1599578.
31. CI Add. & Am., July 1961.
32. FBy, фр. пат. 1219730.
33. FH, пат. США 3109842.
34. ICI, англ. пат. 896472; 904794.
35. FH, пат. ФРГ 845374.
36. FH, пат. ФРГ 1021104; 1200979.
37. FH, пат. ФРГ 1085985.
38. FBy, фр. пат. 1218055; FH, фр. пат. 1306941.
39. AGFA, фр. пат. 455312.
40. S, фр. пат. 1203865; см. также DIC, япон. пат. 15306 ('68); СА, **69**, 87966g.
41. *F. Muzik, J. Dobrovotny, M. Vesely*, Chem. Prumysl., **15**, 151 (1965); СА, **64**, 16018f.
42. GrE, пат. ФРГ 251479.
43. FH, пат. ФРГ 921404.
44. S, фр. пат. 1294427; швейц. пат. 400419.
45. S, швейц. пат. 386592; 400418.
46. S, швейц. пат. 397914; 398841.
47. *J. Lenoir, M. Maigrot and Fran*, фр. пат. 1299094; 1338314.
48. S, фр. пат. 1342539; 1294427.
49. CIBA, пат. США 2807609; швейц. пат. 331213; Toyo Ink Man., япон. пат. 22396 ('66); СА, **66**, 86599z.
50. FH, пат. ФРГ, 1088634.
51. FH, пат. ФРГ, 1131838; 1153844.
52. GS, пат. ФРГ 1098124.
53. S, швейц. пат. 395393.
54. CIBA, швейц. пат. 309180.
55. Gy, англ. пат. 803985.
56. S, пат. США, 2936305.
57. ICI, англ. пат. 849376; 895948.
58. ICI, англ. пат. 1139296.
59. HAR, пат. США 2879266; см. также S, фр. пат. 1552521.
60. HSH, фр. пат. 1471620.
61. CIBA, пат. пат. 1054935; пат. ФРГ 921223.
62. *H. Gaertner, J. Oil Colour Chemists' Assoc.*, **46**, 37 (1963).
63. CIBA, швейц. пат. 305022; 305023.
64. CI Add. & Am., January 1962.
65. CIBA, швейц. пат. 359498.
66. *Н. Г. Лантев, А. Н. Высококов*, авт. свид. СССР 120624.
67. FBy, пат. ФРГ 1213553; фр. пат. 1544475.
68. Daito Chem. Ind. & Toyo Ink Man., япон. пат. 17308 ('68); СА, **70**, 38888d.
69. FBy, фр. пат. 1490373.
70. BASF, пат. ФРГ 241723.
71. MLB, пат. ФРГ 273342.
72. DuP, пат. США 2396327.
73. BASF, фр. пат. 1510398; 1527378.
74. S, швейц. пат. 399622; 421343.
75. BASF, фр. пат. 1469919.
76. IC, пат. США 3252968; 3382228.
77. *J. Lenoir*, Peintures, Pigments, Vernis, **35**, 612 (1959)
78. *Н. Г. Лантев, А. Н. Высококов*, авт. свид. СССР 151738.
79. Am. Ink Maker, **39**, No. 5, 74 (1961); *A. Permut*, там же No. 4, 12 (1967).
80. ICI, фр. пат. 959045; 983719.

81. FH, пат. ФРГ 1153843.
82. *J. Lenoir*, Peintures, Pigments, Vernis 36, 144 (1960).
83. *J. Lenoir*, J. Luna de Prada and Fran, фр. пат. 1103480.
84. FBy, пат. ФРГ 870303.
85. *A. Permut*, Am. Ink. Maker, 45, No. 5, 12; No. 6, 12 (1967).
86. *A. Permut*, Am. Ink. Maker, 35, No. 5, 45 (1957).
87. SW, пат. США 2796415.
88. CCC, пат. США 2598483.
89. *J. Lenoir*, Peintures, Pigments, Vernis, 36, 388 (1960).
90. *J. Lenoir, J. Ligot, M. Maigrot* and Fran, фр. пат. 1226652.
91. DuP, пат. США 2744027.
92. SW, пат. США 2694055.
93. DuP, пат. США 2649383.
94. ICI, англ. пат. 776873.
95. DuP, пат. США 2808400.
96. CCC, пат. США 2765300; 2821525.
97. *Toyo Ink Man.*, япон. пат. 17754 ('66); 5550 ('67); CA, 66, 30018s; 67, 44834n.
98. *Н. И. Табачникова, Т. С. Климова*, авт. свид. СССР 133962.
99. FBy, фр. пат. 1513911.
100. CCC, фр. пат. 1564369.
101. BASF, фр. пат. 1511993.
102. FBy, англ. пат. 1108249.
103. *J. Lenoir*, Peintures, Pigments, Vernis, 36, 700 (1960).
104. GrE, пат. ФРГ 256999.
105. FBy, пат. ФРГ 1273728.
106. FBy, пат. ФРГ 925122.
107. CI Add. & Am., July 1961.
108. *А. А. Кузнецов, Л. С. Царева, Л. А. Анохина*, авт. свид. СССР 192997.
109. FH, пат. ФРГ 928242.
110. FBy, пат. ФРГ 1087302.
111. FH, пат. ФРГ 1235468.
112. S, фр. пат. 1551511.
113. HD, пат. США 3127391.
114. CIBA, швейц. пат. 452749.
115. FBy, пат. ФРГ 849149.
116. FBy, пат. ФРГ 1087300.
117. FH, пат. ФРГ 1088632.
118. GS, фр. пат. 1539578; *Т. Н. Орлова и др.*, авт. свид. СССР 201290.
119. FH, пат. ФРГ 1208435; 1221382.
120. Gy, фр. пат. 1328646; швейц. пат. 418493; 426056; 435501.
121. FH, англ. пат. 1033917; FBy, голл. пат. 64,09644.
122. IC, англ. пат. 949741; пат. США 3322932; FH, пат. ФРГ 1230151; HD, фр. пат. 1496429.
123. HD, пат. США 3330819.
124. FBy, фр. пат. 1411277.
125. FH, пат. ФРГ 1019416; 1153841.
126. Gy, пат. США 3197457.
127. FH, пат. ФРГ 1199305.
128. FBy, пат. ФРГ 965917.
129. FBy, пат. ФРГ 1098645.
130. FH, пат. ФРГ 1052970.
131. FBy, пат. ФРГ 963458.
132. FH, пат. ФРГ 1146604; 1153841; 1225321.
133. ICI, англ. пат. 901420.
134. GS, пат. ФРГ 1227173; 1229214.
135. FH, пат. ФРГ 1188229; 1215839; 1216460; 1217008; бельг. пат. 713053; 723711.
136. FBy, фр. пат. 1164476; FH, пат. США 3118870; пат. ФРГ 1235467; 1289928.
137. FBy, пат. ФРГ 1101658.
138. ICI, англ. пат. 896472.

139. FH, пат. ФРГ 1047342.
140. FBy, англ. пат. 1129849.
141. CIBA, швейц. пат. 389128.
142. IC, пат. США 3297677.
143. IC, пат. США 3153032; 3335168.
144. G, пат. США 2871234; 3079376.
145. FBy, фр. пат. 1461884.
146. CIBA, фр. пат. 1172849; Add. 73266.
147. BASF, пат. ФРГ 949077.
148. Gy, фр. пат. 1145768.
149. FH, пат. ФРГ 1078259.
150. CIBA, швейц. пат. 423039.
151. *H. Raab*, in Ullman, «Энциклопэдиe der technischen Chemie», Urban & Schwarzenberg, Munchen — Berlin, 13, p. 809 (1962); пат. США 2416248.
152. S, фр. пат. 1194450.
153. FBy, пат. ФРГ 1058175.
154. S, швейц. пат. 380268.
155. ICI, англ. пат. 894602.
156. FH, пат. ФРГ 1133052.
157. Gy, швейц. пат. 460991; Gy, голл. пат. 68,09766; 68,09767; 68,09768.
158. *H. Gaertner, J. Oij* Colour Chemists' Assoc., 46, 33 (1963).
159. CIBA, швейц. пат. 297020; 303155; 304984—305028; пат. ФРГ 921223; фр. пат. 1054935; 1089809; см. также CIBA, англ. пат. 942431, 942432; 988973; пат. США 3137688; швейц. пат. 424027; 434520.
160. CIBA, пат. США 2912428.
161. CIBA, фр. пат. 1537367; 1537423; 1539446.
162. CIBA, англ. пат. 1143727.
163. Gy, швейц. пат. 397913.
164. FH, пат. ФРГ 1257913.
165. CIBA, пат. США 2838486; *Toyo Ink Man.*, япон. пат. 829 ('68); CA, 68, 106071t.
166. CIBA, фр. пат. 1162066; швейц. пат. 347915.
167. CIBA, пат. ФРГ 1115864.
168. CIBA, пат. ФРГ 1235465; 1247510.
169. CIBA, фр. пат. Add 68658.
170. CIBA, фр. пат. 1445002; 1445004; 1445804; 1530953; 1542171; швейц. пат. 422193; 458578; пат. ФРГ 1278040; англ. пат. 1050806.
171. CIBA, фр. пат. 1474394; 1545185.
172. CIBA, фр. пат. 1557266.
173. CIBA, англ. пат. 1122559.
174. CIBA, фр. пат. 1356646; 1437518; швейц. пат. 434515; 459409; 459415; 471203; пат. ФРГ 1274261.
175. CIBA, швейц. пат. 428032.
176. CIBA, англ. пат. 949736; фр. пат. 1437518; швейц. пат. 471204; см. также SCW, япон. пат. 21190 ('68).
177. CIBA, швейц. пат. 347917.
178. CIBA, пат. США 2759921.
179. FBy, фр. пат. 1470735.
180. FH, фр. пат. 1490372; 1490374; голл. пат. 67,01983.
181. CFM, фр. пат. 1441147.
182. FBy, англ. пат. 1141654.
183. *J. Lenoir*, Peintures, Pigments, Vernis, 37, 331 (1961).
184. Am. Ink Maker, 38, No. 8, 37 (1960).
185. *J. Lenoir*, Peintures, Pigments, Vernis, 39, 68 (1963).
186. *К. Венкатараман*, Химия синтетических красителей. Т. II. Л., Госхимиздат, 1957. 872 с.
187. *M. Michels*, пат. ФРГ 657740.
188. *C. H. Allen*, Ind. Eng. Chem., 45, 1610 (1953).
189. *J. Lenoir*, Peintures, Pigments, Vernis, 38, 5 (1962).

190. BASF, фр. пат. 1078277; 1116429; Fran, фр. пат. 1094451; G, пат. США 2873279; DuP, пат. США 2833784; 2933505; фр. пат. 1091466.
 191. CCC, пат. США 2761868.
 192. DuP, пат. США 3014917; 3057872.
 193. HSH, пат. США 3028392.
 194. BASF, пат. ФРГ 1250404.
 195. CIBA, швейц. пат. 439541.
 196. CIBA, англ. пат. 855098; швейц. пат. 352436.
 197. DuP, фр. пат. 967452.
 198. Gy, фр. пат. 1145176; 1152882; BASF, англ. пат. 861494; CIBA, пат. США 3081188; 3081189; фр. пат. 1297620
 199. HAR, пат. США 2327472.
 200. SUC, пат. США 2965511.
 201. IC, пат. США 2526345; DuP, пат. США 2799594; G, англ. пат. 804031.
 202. G, пат. США 3117974.
 203. S, пат. США 3051719.
 204. BASF, пат. ФРГ 1239270; ICI, фр. пат. 1353759; англ. пат. 1058226.
 205. G, фр. пат. 1219881.
 206. Am. Ink Maker, 37, No. 8, 26 (1959).
 207. S, фр. пат. 1544363.
 208. Imperial Smelting Corp., пат. США 3414583.
 209. ICI, фр. пат. 1031833.
 210. J. A. Alvidge, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 5008 (1952).
 211. DuP, пат. США 2765308.
 212. FBy, пат. ФРГ 1080243.
 213. R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 2873 (1953).
 214. FBy, пат. ФРГ 945782.
 215. J. Lenoir, Peintures, Pigments, Vernis, 38, 384 (1962).
 216. CCC, пат. США 2833789.
 217. IC, пат. США 2727044; 2848461; англ. пат. 895618; FBy, пат. ФРГ 1235473; Toms River, англ. пат. 920858.
 218. IC, пат. США 2925421; S, пат. США 2870172; швейц. пат. 358183; CIBA, фр. пат. 1326825; BASF, фр. пат. 1462105; 1471709; бельг. пат. 710460; DIC, япон. пат. 21159 ('66); CA, 66, 76929f.
 219. CIBA, англ. пат. 887729.
 220. S, швейц. пат. 440507.
 221. BASF, фр. пат. 1428199.
 222. CIBA, фр. пат. 1353749; S, фр. пат. 1469992; 1407958; Add 88611.
 223. BASF, пат. ФРГ 1278046.
 224. CIBA, фр. пат. 1310218; 1375315; голл. пат. 65,03825; пат. США 3344154; FBy, англ. пат. 1132818.
 225. CFM, пат. ФРГ 1141038.
 226. CIBA, швейц. пат. 348547; англ. пат. 972957.
 227. CIBA, англ. пат. 953155; фр. пат. 1519103; CCC, пат. США 2719154.
 228. CFM, англ. пат. 1029444; 1063159.
 229. CIBA, англ. пат. 897488; H. Gaerner, J. Oil Colour Chemists' Assoc., 46, 24 (1963).
 230. BASF, пат. ФРГ 1278635.
 231. FBy, фр. пат. 1535993.
 232. V. C. Vesce, Offic. Dig., J. Paint. Technol. Eng., 28, No. 377, Part 2 (1956); 3f, No. 419, Part 2 (1959).
 233. HAR, пат. США 2893994.
 234. CIBA, фр. пат. 1181045.
 235. CIBA, фр. пат. 1271325.
 236. Valik, пат. ГДР 23854.
 237. FH, пат. ФРГ, 1115711.
 238. S, англ. пат. 733460; 733461; CIBA, пат. ФРГ 1109359; BASF, пат. ФРГ 1162015; 1164002; фр. пат. 1321150; 1333261; 1365840; 1366437; HAR, пат. США 3245995.

239. CIBA, пат. ФРГ 1100943.
 240. CCC, пат. США 2967861.
 241. BASF, фр. пат. 1367834.
 242. ICI, англ. пат. 964602; 1047089.
 243. FH, пат. ФРГ 1227174; 1227175.
 244. FH, пат. ФРГ 1227176.
 245. S, фр. пат. 1436965.
 246. FH, бельг. пат. 649151.
 247. ICI, фр. пат. 1328610; 1329788.
 248. CFM, англ. пат. 978286; пат. ФРГ 1217526.
 249. См. [186], с. 1360.
 250. CI Add. & Am., April 1969.
 251. FH, пат. ФРГ 1067157.
 252. BASF, англ. пат. 923721.
 253. FH, пат. ФРГ 1115711; 1142339.
 254. FH, пат. ФРГ 1055156; 1067548; 1067951; 1069797; 1070317; 1105085; англ. пат. 852202; пат. США 2905686; фр. пат. 1169426; BASF, пат. ФРГ 1094897; 1141740; S, англ. пат. 901694; NSK, япон. пат. 809 ('68); CA, 68, 106075x; 69, 37119w.
 255. CIBA, фр. пат. 1234534; FH, англ. пат. 967178.
 256. BASF, пат. ФРГ 1132272; HAC, пат. США 3357983; англ. пат. 1120287.
 257. CIBA, англ. пат. 887971.
 258. BASF, пат. ФРГ 1213555; 1257096.
 259. FBy, голл. пат. 68,12399; 68,12400; 68,12401.
 260. FH, фр. пат. 1386979.
 261. FH, пат. ФРГ 1104093.
 262. S, англ. пат. 859288; IC, англ. пат. 925409; BASF, пат. ФРГ 1213554.
 263. FH, пат. ФРГ 1121750; BASF, пат. ФРГ 1159115; 1278641; 1278643; S, фр. пат. 1469894; 1473448.
 264. ICI, фр. пат. 1165422; 1165423.
 265. BASF, бельг. пат. 654385; 654636.
 266. См. [186], с. 1182.
 267. H. Gaertner, J. Oil Colour Chemists' Assoc., 46, 22 (1963).
 268. BASF, фр. пат. 1410733.
 269. J. Lenoir, Peintures, Pigments, Vernis, 39, 545 (1963); N. V. Shah, J. Soc. Dyers Colourists, 83, 221 (1967); S. S. Labana, L. L. Labana, Chem. Rev., 67, 1 (1967).
 270. S. Niementowski, Chem. Ber., 29, 76 (1896).
 271. F. Ullmann, R. Maag, Chem. Ber., 39, 1693 (1906).
 272. W. S. Lesnianski, Chem. Ber., 51, 701 (1918).
 273. A. Eckert, F. Seidel, J. Prakt. Chem., [2] 102, 354 (1921).
 274. H. Liebermann, Ann. Chem., 518, 245 (1935).
 275. DuP, пат. США 2821529; 2821530; 2844484; 2844485.
 276. DuP, фр. пат. 1264480.
 277. ICI, англ. пат. 894610.
 278. CIBA, фр. пат. 1225352.
 279. CFM, фр. пат. 1328160; DuP, фр. пат. 1496960.
 280. ICI, англ. пат. 868361.
 281. DuP, фр. пат. 1264157.
 282. S, фр. пат. 1233785; Add 78382.
 283. CIBA, фр. пат. 1277183.
 284. HAR, пат. США 3020279.
 285. CIBA, фр. пат. 1226825; HAR, фр. пат. 1255770; пат. США 3257405; 3342823; FH, пат. ФРГ 1184881; 1199906; CFM, фр. пат. 1258551; ICI, англ. пат. 868360.
 286. CIBA, швейц. пат. 392737.
 287. BASF, фр. пат. 1295839.
 288. BASF, фр. пат. 1301053.
 289. FBy, фр. пат. 1244061.

290. S, швейц. пат. 404034; 419393; 419396.
 291. CIBA, англ. пат. 896803; пат. США 3200122; DuP, пат. США 3261836.
 292. DuP, пат. США 3107248.
 293. S, швейц. пат. 409192.
 294. FH, пат. ФРГ 1132273; CFM, фр. пат. 1294523.
 295. DuP, пат. США 3133071.
 296. FBV, пат. ФРГ 1136040.
 297. BASF, пат. ФРГ 1254269.
 298. BASF, бельг. пат. 627375.
 299. BASF, пат. ФРГ 1140300.
 300. BASF, пат. ФРГ 1195425.
 301. DuP, пат. США 3124582.
 302. Gy, швейц. пат. 419395; A. Pugin, J. von der Crone, *Chimia (Aarau)*, **19**, 242 (1965).
 303. BASF, пат. ФРГ 1178159; 1184440; 1187755.
 304. BASF, фр. пат. 1411752.
 305. CIBA, фр. пат. 1262270.
 306. Аспа, фр. пат. 1374077.
 307. DuP, пат. США 3148191.
 308. Аспа, англ. пат. 979289.
 309. DuP, пат. США 3326918.
 310. FH, пат. ФРГ 1129250.
 311. DuP, пат. США 3265699.
 312. FH, пат. ФРГ 1196619.
 313. FH, пат. ФРГ 1268586.
 314. Аспа, фр. пат. 1379970.
 315. Tekkosh, фр. пат. 1489908.
 316. Tekkosh, фр. пат. 1480493.
 317. DuP, пат. США 3287457; 1220223.
 318. DuP, пат. США 3007930.
 319. BASF, пат. ФРГ 1183884.
 320. Аспа, фр. пат. 1397723.
 321. Eastman-Kodak, пат. США 3272821.
 322. FH, фр. пат. 1410265.
 323. DuP, англ. пат. 902630.
 324. DuP, пат. США 3085023.
 325. DuP, пат. США 3341345.
 326. DuP, пат. США 3275637.
 327. HAR, фр. пат. 1345244.
 328. FH, пат. ФРГ 1261106.
 329. S, швейц. пат. 405510.
 330. CCC, пат. США 3264298; 3264299; 3264300.
 331. BASF, англ. пат. 923069; S, швейц. пат. 405560.
 332. S, фр. пат. 1233785.
 333. Yoshio Nagai, япон. пат. 9274 ('64); CA, **61**, 16208b.
 334. DuP, пат. США 3272822.
 335. Н. Г. Лаптев, М. Р. Земцова, В. Г. Карлова, авт. свид. СССР 116795; Н. Г. Лаптев, М. Р. Земцова, Л. С. Горкина, авт. свид. СССР 140134.
 336. S, швейц. пат. 408944.
 337. DuP, пат. США 3317539.
 338. BASF, пат. ФРГ 1236696.
 339. DuP, пат. США 3121718.
 340. ICI, англ. пат. 896916; фр. пат. Add 83976; DuP, пат. США 3160510; 3298847.
 341. DuP, пат. США 3148073.
 342. CIBA, фр. пат. 1395204.
 343. S, пат. США, 3124581.
 344. FBV, фр. пат. 1254084.
 345. BASF, бельг. пат. 625666.
 346. DuP, пат. США 2830990.

347. H. Lieberman, *Ann. Chem.*, **513**, 156 (1934).
 348. S, швейц. пат. 386029.
 349. CIBA, швейц. пат. 367586; ICI, англ. пат. 851571; фр. пат. 1235709.
 350. ICI, англ. пат. 911206.
 351. ICI, англ. пат. 1064416.
 352. ICI, англ. пат. 968473; 968474.
 353. BASF, фр. пат. 1269435.
 354. S, швейц. пат. 422200.
 355. BASF, пат. ФРГ 1188551.
 356. DuP, пат. США 3334102; E. E. Jaffe, H. Matrick, *J. Org. Chem.*, **33**, 4004 (1968).
 357. IG, пат. ФРГ 517194.
 358. FH, пат. ФРГ 946560.
 359. CI Add. & Amend., July 1965.
 360. ICI, фр. пат. 985779.
 361. A. Pugin, *Chimia (Aarau)*, **19**, 242 (1965).
 362. Gy, фр. пат. 1374546.
 363. CIBA, пат. ФРГ 1142212.
 364. Gy, пат. США 3009913.
 365. CIBA, фр. пат. Add 80889.
 366. BASF, пат. ФРГ 1034294.
 367. Gy, швейц. пат. 412156.
 368. Gy, швейц. пат. 440508.
 369. Gy, фр. пат. 1196878; 1361268; 1374546; швейц. пат. 393600; CIBA, фр. пат. 1260402.
 370. G, пат. США 2918465.
 371. G, пат. США 3022299; пат. ФРГ 1237530.
 372. CIBA, швейц. пат. 367917.
 373. Texaco, пат. США 3010904.
 374. CI Pigment Violet 37, CI Add. & Am., January 1969.
 375. A. Pugin, *Off. Dig., J. Paint Technol. Eng.*, **37**, 782 (1965); *Chimia (Aarau) Suppl.*, p. 54 (1968).
 376. DuP, пат. США 2843498.
 377. BASF, пат. ФРГ 1034294; CIBA, швейц. пат. 360149; англ. пат. 869357; Gy, пат. США 3009913; швейц. пат. 412156.
 378. H. Gaertner, *J. Oil Colour Chemists' Assoc.*, **46**, 28 (1963).
 379. CIBA, фр. пат. 1269107; 1496356.
 380. Gy, пат. США 3130195.
 381. CIBA, англ. пат. 1114012.
 382. Gy, фр. пат. 1280449.
 383. Gy, фр. пат. 1361268; 1400086.
 384. CIBA, пат. ФРГ 1142212.
 385. Gy, швейц. пат. 393600.
 386. S, англ. пат. 892384.
 387. CIBA, англ. пат. 892092.
 388. Gy, фр. пат. 1374546.
 389. Gy, швейц. пат. 408248.
 390. Gy, фр. пат. 1424131.
 391. Dajito Chem. Ind., япон. пат. 17150 ('66); CA, **66**, 47326p.
 392. Calico Printers' Assoc., англ. пат. 694451.
 393. NSK, япон. пат. 1275 и 1276 ('65); CA, **63**, 11744—11745.
 394. P. F. Clark, J. A. Elvidge, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, p. 3593 (1953).
 395. BASF, пат. ФРГ 955178.
 396. BASF, пат. заявка В 32144.
 397. S, англ. пат. 379670.
 398. Gy, фр. пат. 1434590.
 399. ICI, пат. США 2537352.
 400. DuP, пат. США 2892267.
 401. Gy, швейц. пат. 346218.

402. A. Pugin, J. von der Crone, 8th Congr. FATIPEC, p. 61 (1964); Offic. Dig. J. Paint Technol. Eng., 37, 1071 (1965).
403. Gy, англ. пат. 1093669.
404. Gy, швейц. пат. 348496; 363980.
405. CCC, пат. США 2877252.
406. IG, пат. ФРГ 745337.
407. BASF, англ. пат. 1122938; 1123859.
408. IC, пат. США 2993065.
409. HCC, япон. пат. 16432 ('61); CA, 57, 3596b.
410. BASF, фр. пат. 1416293; 1520020; бельг. пат. 720305.
411. DuP, пат. США 3132140.
412. IC, пат. США 3290299; 3297691.
413. J. Lenoir, J. Ligot and Fran, фр. пат. 1449666; 1462234; 1479348, 1505360; Add 89692.
414. Gy, пат. ФРГ 98466.
415. FBy, пат. ФРГ 952629.
416. J. Lenoir, M. Maigrot and Fran, фр. пат. 1503786.
417. J. Lenoir, R. Lanzarone and Fran, фр. пат. 1469573.
418. O. Hinsberg, E. Schwantes, Chem. Ber., 36, 4048 (1903).
419. BASF, фр. пат. 1278293.
420. CIBA, фр. пат. 1290568.
421. Switzer, пат. США 2495202.
422. A. H. Gowenlock, G. T. Newbold, F. S. Spring, J. Chem. Soc., p. 622 (1945).
423. BASF, пат. ФРГ 1149477.
424. BASF, пат. ФРГ 1135471.
425. BASF, пат. ФРГ 1142981.
426. CIBA, англ. пат. 935630.
427. O. Hinsberg, J. Pollak, Chem. Ber., 29, 784 (1896).
428. BASF, пат. ФРГ 1228356.
429. E. F. Pratt, R. W. Luckenbaugh, R. L. Erickson, J. Org. Chem., 19, 176 (1954); E. F. Pratt, R. G. Rice, R. W. Luckenbaugh, J. Am. Chem. Soc., 79, 1212 (1957).
430. R. V. Acharya, B. Suryanarayana, B. D. Tilak, J. Sci. Ind. (India) Res., 14B, 394 (1955).
431. CIBA, англ. пат. 1046648.
432. Gy, англ. пат. 1087221; 1087222; 1090633; 1090635.
433. Gy, англ. пат. 1034047.
434. CCC, пат. США 2877230.
435. Gy, фр. пат. 1419702; 1432323; 1442370; 1462494; 1462495; англ. пат. 1066250; 1076482; 1078366; 1082045.
436. CIBA, фр. пат. 1274843; 1276869; 1278216; 1278809.
437. Gy, англ. пат. 696309.
438. CIBA, фр. пат. 1390110.
439. Gy, англ. пат. 1090634.
440. Xerox Corp., пат. США 3402177.
441. CIBA, англ. пат. 959147.
442. CIBA, пат. ФРГ 1143483; швейц. пат. 423051; 428045.
443. J. Lenoir, Peintures, Pigments, Vernis, 39, 537 (1963).
- 443a. IMP, пат. США 3338937; 3338938.
444. BASF, пат. ФРГ 1252341.
445. Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, пат. ФРГ 1088637.
446. G, пат. США 2739963.
447. G, пат. США 2903451; 2903452; 2903461; 2903462.
448. Gy, фр. пат. 1523982.
449. S, швейц. пат. 463667.
450. ICI, бельг. пат. 678479.
451. CIBA, швейц. пат. 438542.
452. CIBA, пат. США 3127390.
453. CIBA, пат. США 2988544.

454. Toyo Ink Man. & Daito Chem. Ind., япон. пат. 17306 ('68); CA, 69, 97700p.
455. FBy, голл. пат. 67,15442; англ. пат. 1141654.
456. BASF, англ. пат. 1092580; фр. пат. 1462105.
457. Kodak-Pathe, фр. пат. 864407; Norsk Hydro-Elektrisk, англ. пат. 622935.
458. Continental Can, пат. США 3267064.
459. BASF, фр. пат. 1458306.
460. Dainichiseika Col. & Chem. Co., бельг. пат. 698813.
461. Tanabe Seiyaku Co., англ. пат. 1036700.
462. BASF, англ. пат. 877402.
463. BASF, фр. пат. 1295638.
464. BASF, фр. пат. 1410229.
465. E. Horowitz, Mod. Plastics, 146 (1967).
466. Monsanto, англ. пат. 883552; W. Drinkard, J. Bailar, J. Am. Chem. Soc., 81, 4795 (1959).
467. BASF, англ. пат. 1020839.
468. Alpine Chem. A. G., фр. пат. 1492938; ICI, голл. пат. 67,15541; 67,15542.
469. FBy, пат. ФРГ 1271856.
470. CIBA, фр. пат. 1257930.
471. CIBA, пат. ФРГ 1088707.
472. E. Redding, пат. США 3216948.
473. HAR, пат. США 3403154.
474. S, швейц. пат. 419166; 421987.
475. BASF, пат. ФРГ 1164977.
476. BASF, фр. пат. 1371102; пат. ФРГ 1278642; HAR, пат. США 3371092.
477. CCC, пат. США 3198795; 3198796.
478. BASF, фр. пат. 1464325.
479. BASF, пат. ФРГ 1246912.
480. H. Kittel, «Pigmente», p. 141 Wiss. Verlagsges., Stuttgart, 1960.
481. J. Beresford, J. Oil Colour Chemists' Assoc., 50, 594 (1967).
482. L. Casta, Rev. Geogr. Phys. Geol. Dynamique, 11, 141 (1969).
483. L. S. Pratt, «Chemistry and Physics of Organic Pigments», p. 269. Wiley, New York, 1947.

Азокрасители 55, 250, 276
 Азометины 281
 Азопигменты 280
 ацетоацетариллиды 288, 302, 305, 308
 на основе
 арилидов 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты 289, 323
 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты 289, 319
 нафтолсульфокислот 289, 335
 β-нафтольные 289, 315
 пиразолоновые 289, 312
 строение и свойства 290
 Азофталоцианины 235
 Аквапринт 301
 Аккосперс 301
 Акрамины 301
 Акридины 112
 Акридоны 148
 Алголевый бриллиантовый оранжевый FR 139
 Алizarиновый
 небесно-голубой 66, 99, 100
 прямой зеленый G 82
 светло-коричневый BL 107
 светло-серый BBLW 106
 синий для валки SL 73
 цианиновый зеленый 81, 82, 83, 85, 86, 102
 яркий небесно-голубой 71, 72, 91, 101
 ярко-синий 87, 68, 72
 Алцианиновый синий 8GX 120, 232
 Альдазины 132
 Алюмин 275
 Англиновый черный 401
 Антрагроны 166
 Антразолевый
 желтый IG 194
 зеленый IG 183
 золотисто-оранжевый IGG 194
 коричневый IBR 193
 Антралиновый синий 61, 62, 66, 68
 Антрапиразол 105, 106
 Антрапиридазон 105, 106
 Антрапиридин 105, 106
 Антрапиримидин 105, 106
 Антрауфин 77
 Антрахинона промежуточные продукты 112
 методы установления структуры 115
 производные 124
 Антрахиноновый фиолетовый 102
 Антрахинокарбазолы 112
 Антринды 132, 135
 Антрахино производные 165, 186
 Ардай 301
 Ардияк 301
 Аутоловый красный RLP 279
 Ацедиантроны 181
 Ациламинный желтый 349
 Ацилаз астрол B 93
 Ациламидоантрахиноны 124
 Ацилановый прочный синий RX 100

Ацилановый прямой синий A 59, 62, 65, 66, 70, 73, 105
 Ацилаз сафирола 76, 77, 78
 Бедафии 301
 Бензантрон 167
 производные 166, 178
 Бензидиновый
 желтый 276, 306, 307
 оранжевый 314
 Бензобразихиноны 20, 21
 Берлинская лазурь 283
 Висазометины 384
 Бланфикс 275
 Бразихиноны 19, 20, 22
 Бриллиантовый
 алizarиновый ярко-красный 4B 104
 алizarиновый черный B 17, 18
 Ганза желтый 5GX 304
 зеленый 280
 Бриллафаст 339
 Вельве-Гло 298
 Виктория синий 280
 Винамон 300
 Винилопласт 300
 Висколур 300
 Виолантрон(ы) 112, 166, 177
 нитрований 169
 Виско 301
 Вулкан 300
 Вулканоый прочный оранжевый G 314
 Вулканозин 300
 Вулканозоль 301
 Вулканофикс 300
 Вулкатекс 301
 Вулкафор 300
 Вулкол 300
 Выравниватели 60
 Галопит 339
 Ганза 303
 желтые 279, 302, 303
 оранжевый 303
 ярко-желтый 10GX 304
 Гелизарин 301
 Гелидоиновый желтый R 37, 51
 Гелиогеновый синий 281
 Гелиостабл 339
 Гелиофил 301
 Гелмерко 339
 Графтод 303
 Графтоловые желтые 305
 Даламаровый желтый 304
 Двуокись титана 283
 Дегидрофталоцианин 283
 Дей-Гло 298
 Диазанафтацехиноны 38

1,4-Диаминоантрахиноны
 несимметрично замещенные 93
 с заместителями в положениях 2 и 3 96
 симметрично замещенные 78
 1,5-Диаминоантрахиноны 102
 Диаминодигидроксиантрахиносulfокислоты 76
 Дианизидиновый оранжевый 307
 Диантрамины 106
 1,4-Диаралкиламиноантрахиноны 91
 Диаралкилциклолксиламиноантрахиноны 91
 1,4-Диарилламиноантрахиноны 78
 Дибензаитровилы 168
 Дибензопирекхиноны 112, 165
 Дигидрондантрон 155
 Динафтофурандионы 393
 Динитроанилиновый оранжевый 279
 Диксанины 281, 370
 получение 372
 свойства 375
 Дисазокрасители 288
 Дисазопигменты 331
 бензидиновые 306
 небензидиновые 308
 пиразолоновые 313
 Дисперсный синий 7 93
 1,4-Дихлорантрахинон 80
 2,3-Дихлор-1,4-нафтохинон 17, 18
 реакция с
 аминами 35
 меркаптанами 41
 метиловоо группой 96
 фенолами 19
 Закрепители синтетические 59
 Изовиолантрон(ы) 166, 169, 177
 Изондоленин(ы) 264
 производные 378
 Изотиазолантрон 106
 Имндазолы 139, 140
 Имперон 301
 Имперс 301
 Импринт 301
 Индантроневый
 алый R 353
 бирюзово-голубой GK 149
 бордо 132, 149
 бриллиантовый алый RK 151
 бриллиантовый зеленый H3G 184
 желто-зеленый GG 183
 желтый 17, 18 124, 187
 зеленый 4G 133
 золотисто-оранжевый 3O 132
 коричневый 136
 красно-коричневый 168
 красный 141, 144, 145, 149, 353
 оливковый T 135
 оранжевый RRR 139
 рубиновый 124, 186
 серый 135, 170
 синий 120, 149
 темно-синий 120, 186
 фиолетовый RN 149
 хаки 134, 148
 ярко-синий 119, 225
 Индантрон(ы) 151
 методы получения 158
 механизм образования 161
 применение 159
 производные 112, 159
 Индиго 276, 354
 Индигозолевый
 красно-фиолетовый IRR 193
 красный AB 194
 синий 156, 194
 фиолетовый I5R 193
 Интионовый ярко-синий 5GL 229

Иргазиновые фиолетовые 376
 Иргалит 301, 303
 Иргалитовый прочный желтый GGLT 308
 Иргаласт 300
 Иргаластовые
 желтые 305
 красные 331
 Иргафор 300
 Каледоноый бриллиантовый красный 5B 144
 Карбазоловый диоксаниновый фиолетовый 281, 375
 Карбазолы 106, 134
 Карболаиновый
 зеленый G 82
 синий B 61
 фиолетовый 2R 101
 Кермес 277
 Кислотный
 желтый 23 312
 зеленый 25 81
 зеленый 27 82
 зеленый 38 85
 зеленый 41 85
 зеленый 44 83
 коричневый 27 107
 красный 80 104
 синий 23 67
 синий 25 59
 синий 27 93
 синий 35 91
 синий 40 61
 синий 41 62
 синий 43 77
 синий 45 76
 синий 47 100
 синий 51 66
 синий 52 67
 синий 53 66
 синий 55 78
 синий 62 71
 синий 78 99
 синий 80 87
 синий 127 73
 синий 129 68
 синий 139 61
 синий 150 73
 синий 251 59
 фиолетовый 26 104
 фиолетовый 34 102
 фиолетовый 41 97
 фиолетовый 42 96, 97
 фиолетовый 43 101
 фиолетовый 51 101
 черный 48 105
 Коланит 301
 Консол 339
 Кошениль 277
 Красители
 активные 56, 75, 103
 антрахиноновые 55, 348
 кислотные 55, 60
 кубовые 112, 188, 350
 пигментные 348
 водорастворимые 229
 гетероциклические производные антрахинона 103
 дисперсные 274
 2,3-дихлор-1,4-нафтохиноновые 18
 кислотные 278
 копланарность 60
 кубовые 276, 281
 нафтохиноновые 17
 некопланарность 51
 основные 278, 280
 пигментные 276, 348
 производные 1-амино-2-антрахиносulfокислоты 57

- Красители**
 протравные 278
 растворимые
 в органических средах 227
 кубовые 193
 с двумя антрахиноновыми ядрами 73
 субстантивность 50
 фталогеновые 251, 256
 2,3-фталонилпирроколиновые 31, 33
 фталоцианиновые 211
 хинофталоновые 396
- Краски**
 Фаналевые 338
 Энде 300
- Кремля 339**
- Ксилидиновый пунцовый 278, 336**
- Кубованне 121**
- Кубовый**
 желтый 4 160, 161, 165
 желтый 10 126
 желтый 20 124
 желтый 23 124
 желтый 28 195
 желтый 29 187
 желтый 31 187
 зеленый 1 171
 зеленый 2 172
 зеленый 3 112, 178, 179
 зеленый 4 171
 зеленый 8 134, 135
 зеленый 9 169
 зеленый 12 133
 зеленый 24 134
 коричневый 1 135, 136
 коричневый 3 162
 коричневый 16 148
 коричневый 39 166
 коричневый 44 136
 красный 10 141, 142
 красный 13 186
 красный 15 191
 красный 18 132
 красный 20 141
 красный 21 124, 141
 красный 23 188
 красный 24 129
 красный 28 129
 красный 29 188
 красный 31 144, 145
 красный 34 185
 красный 35 149, 195
 красный 44 124
 оранжевый 1 165
 оранжевый 3 166
 оранжевый 7 191
 оранжевый 11 135
 оранжевый 20 132
 серый 8 135
 синий 4 156
 синий 12 119
 синий 16 171, 172, 174
 синий 20 167
 синий 25 120, 186
 синий 29 225
 синий 30 141
 синий 31 141
 синий 32 149
 синий 39 149
 фиолетовый 13 149
 фиолетовый 15 127, 141
 фиолетовый 17 141
 черный 16 170
 черный 25 135, 179, 196
 черный 27 135, 136
- Кубогены 191**
- Лаки 275, 277, 280, 298, 338, 341, 345, 348**
- Лаковый красный С 279, 319, 322, 325**
- Лампролак 339**
- Латексол 301**
- Левазолы 271**
- Лейкохизарин 79**
- Литозоль 303**
- Литолевый**
 желтый прочный GG 279
 красный 278, 279, 296, 318, 322
 рубиновый 279, 296, 321
- Литоион 283**
- Люксантоловый желтый 348**
- Люксан фуксинный Р 321**
- Люмигрефик 298**
- Лютеция 301, 303**
- Мероцианины 48**
- Метилловый фиолетовый 280**
- Микрозоль 301**
- Микролит 300**
- Микрофил 301**
- Моли 339**
- Моностралевый(ые)**
 красные 357
 синий 281
 фиолетовые 357
- Моноазопигменты 305, 312, 324, 329**
- Монолит 301, 303**
- Монолитовый каштановый 322**
- Найлосановый синий N—GL 59, 61, 62, 65**
- Найлосификсон Р 59**
- α-Нафтиламинового каштановый 279**
- Нафтол AS 21, 280, 323**
- Нафтоловый(ые)**
 желтый 394
 красные 324, 326
- Нафтотиазинхионы 37**
- Нафтофуразолионы 48**
- Нафтофуорхинолиноны 23**
- 1,4-Нафтохион 17, 18**
- Неопралак 301**
- Нико 339**
- Нитропигменты 394**
- Новофил 301**
- Ньюпорт каштановый 331**
- Окись цинка 283**
- Оксидазолы 144**
- Оксидазины 159**
- Оксазолы 139, 141**
- Оремазин 301**
- Павлиний зеленый 280**
- Пара-коричневый 317**
- Пара-красный 279, 285, 291, 316**
- Пергантин 301**
- Перегал ОК 61**
- Перилена производные 188**
- Перионовый**
 красный 353
 оранжевый 353
- Перма 339**
- Перманентный**
 белый 275
 желтый 305, 306
 карминовый 326, 378
 красный 281, 321, 324, 325, 328
 павлиний синий 340
 розовый 328
 фиолетовый 371
- Перманса 303**
- Пигмент(ы)**
 азоконденсированные 332
 азометиновые 289, 377
 антрахиноновые 112, 289, 348
 гетероциклические 400
 диоксазиновые 289, 361
 желтый 1 303
 желтый 3 303, 304

- Пигмент(ы)**
 желтый 7 311
 желтый 10 313
 желтый 12 306
 желтый 14 307
 желтый 15 307
 желтый 25 305
 желтый 49 305
 желтый 60 313
 желтый 61 305
 желтый 62 305
 желтый 70 304
 желтый 74 304
 желтый 79 310
 желтый 82 304
 желтый 85 305
 желтый 86 305
 желтый 100 312
 зеленый 10 291, 311
 индантроновые 159
 индигоидные 289, 354
 классификация 288
 конденсированные 397
 коричневый 2 317
 коричневый 5 322
 коричневый 26 188
 красный 1 316
 красный 3 316
 красный 4 316
 красный 5 326
 красный 6 316
 красный 37 314
 красный 38 314
 красный 39 314
 красный 40 317
 красный 41 314
 красный 42 314
 красный 48 321
 красный 49 318
 красный 50 319
 красный 51 319
 красный 52 321, 323
 красный 53 318, 319
 красный 57 321, 323
 красный 58 322
 красный 64 322
 красный 69 319, 322
 красный 77 322
 красный 93 317
 красный 110 314
 красный 111 314
 красный 117 319
 красный 118 322
 прощая способность 287, 293
 кубовые 350
 макромоллекулярные 398
 метиновые 396
 на основе
 бензанинов 327
 производных 2,3-фталонилпирроколинов 33
 нафтидолнидиновые 289, 390
 оранжевый 2 317
 оранжевый 3 317
 оранжевый 5 315, 317
 оранжевый 6 313
 оранжевый 7 319
 оранжевый 13 314
 оранжевый 16 307
 оранжевый 17 307
 органические 274
 оценка свойств 403
 перилеяовые 352
 перионовые 353
 получение 294
 применение 284, 300
 растворимость 286
 светопрочность 286
 синий 24 298
- Пигмент(ы)**
 сравнение с неорганическими 282
 строение и свойства 290, 403
 тиоиндигоидные 354
 типы 275
 трифенилметановые 289, 337
 флуорубиновые 289, 336
 фталоцианиновые 211, 280, 281, 289, 342
 хиакридоновые 289, 356
 цвет 285, 286, 293
- Пигментный алый 278**
- Пигмозоль 301**
- Пиразолантрон 185**
- Пиразолантроновый желтый 186**
- Пирамид 339**
- Пиратроны 165**
- Пиратекс 301**
- Пирена производные 183**
- Пириндантроны 187**
- Пластикон 300**
- Пластоль 300**
- Полиантримидкарбазолы линейные 137**
- Полимо 300**
- Полимон 300**
- Полифталоцианины 238**
- Прлтофикс 301**
- Прочный бирюзово-синий SW 229**
- Прямые синие 86 и 87 225**
- Растворимый кубовый**
 зеленый 1 195
 синий 6 156, 194
 фиолетовый 6 193
 фиолетовый 7 193
- Раудай 301**
- Реакция Шолля 160**
- Родамин 338**
- Симулекс 339**
- Синквазия 357**
- Сириус светло-синий F3GL 183**
- Сициллан 339**
- Смазки 112, 159, 166**
- Солантроновый оранжевый 51 132**
- Солар 339**
- Сольватокромия 50**
- Сомоат 301**
- Сомонод 301**
- Спин 301**
- Спиннинг фиолетовый 3BV 193**
- Суперимперс 301**
- Супраноловый прочный синий GG 73**
- Супраценовый**
 красный 3В 104
 синий 66, 78
 фиолетовый 96, 97, 100, 101
- Тартразин 280, 312**
- Тетрахлоризоиндолина производные 350**
- Тиазолы 139, 142**
- Тинолит 301**
- Тинофил 301**
- Тинтофен 339**
- Тиофлавин 338**
- Трирский пурпур 276**
- Толуидиновый**
 красный 276, 279, 285, 291, 295, 316
 светло-каштановый 326
 темно-каштановый 326
- Тонер(ы) 275, 276, 317, 319, 330, 335, 345**
- Триазолы 143**
- Тропикал 339**
- Ультрамарин 283**
- Ультранат 301**
- Фаналевые**
 супра 338
 экстра 338

- Фаватон 339
 Фанкон 303
 Фастел 338
 Феназины 151
 Флавазины 280
 Флавантроны 185
 Флашинг-процесс 297
 Флуолек 298
 Флуорантена производные 183
 Флуорурбин 386
 Флуорфлавины 388
 Форсбрайт 339
 Фталогеновый(ые) 256
 бирюзовый IFBK 260
 красители группы I 257
 красители группы 2 261
 ярко-зеленые 263
 ярко-синие 260, 261
 Фталогены 270
 Фталотроп В 271
 Фталофикс FN 271
 Фталоцианин(ы) 211, 246
 аминопроизводные 235
 бесметалльный 215, 342, 345
 полыхлорированный 346
 галогенпроизводные 221
 голубые 280, 307, 342
 замещенные алкилпроизводные 231
 зеленые 280, 281, 307, 345
 кобальта 225
 меди 212, 251, 274 281, 342, 343
 металлов, замещенные в ядре 221
 непереходных элементов 217
 окисление и восстановление 239
 переходных элементов 218
 применение 243
 свойства 242
 сульфамиды 227
 сульфированные 225
 сульфоклориды 226
 хлорметил- 231
 Фталоцианинисульфосульфидные кислоты 230
 Фторфталоцианины 225
- Хелаты 330
 Хи-Виз 298
 Хильтон 301
 Хинакридоны 281, 291, 296, 356, 367
 получение 357
 свойства 363
 Хинакридоновый фиолетовый 364
 Хинакридонхинон 360, 367
 Хинназины 78, 79, 91
 Хинофталоны 398
 Хиноксалины 150
 Хиноны полициклические
 восстановление до углеводов 120
 реакционная способность 118
 Хлорметилфталоцианины 231
 Холвей 338
 Хризена производные 183
 Хромофталевый
 желтый 310
 фиолетовый В 376
- Целлитоновый прочный сине-зеленый В 93
 Целлоид 301
 Цивантрон 176
 Циванур хлористый, производные 129
 Цианоновый
 желтый 2GW 124
 красный 129, 185
 оранжевый 6R 129
 ярко-розовый 2R 124
- Шердай 301
- Щелочные снине 341
- Эвинил 300
 Эриоглауцин 280
- Яркий ализариновый
 небесно-голубой BS 68
 синий для валки 73, 87

ХИМИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Т. V

Редактор Л. В. Мясникова
 Технический редактор Ф. Т. Черкасская
 Корректор В. Н. Тамаркина

ИБ № 328

Сдано в наб. 28.10.78. Подл. в печ. 28.03.1977 Формат бумаги 60×90^{1/8}. Бумага тип. № 2.
 Печ. л. 27,0. Уч.-изд. л. 31,37. Тираж 3800 экз. Зак. № 354. Изд. № 1151. Цена 4 р. 44 к.

Издательство «Химия», Ленинградское отделение
 191186, Ленинград, Д-186, Невский пр. 28

Ордена Трудового Красного Знамени
 Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 198052, Ленинград, Л-52, Измайловский пр., 29