

THE CHEMISTRY
OF SYNTHETIC
DYES

VOLUME III

Edited by K. Venkataraman

ХИМИЯ
СИНТЕТИЧЕСКИХ
КРАСИТЕЛЕЙ

ТОМ III

Под редакцией К. Венкатарамана

Перевод с английского

канд. хим. наук *И. Я. Квитко*,

канд. хим. наук *В. В. Шабурова*

Под редакцией проф. *Л. С. ЭФРОСА*

National Chemical Laboratory
Poona, India

Academic press 1970 New York and London

Издательство «Химия»
Ленинградское отделение
1974

X46 **Химия синтетических красителей.** Под ред. Венкатарамана К. Пер. с англ. под ред. проф. Эфроса Л. С. Л., «Химия», 1974.

464 стр., 25 рис., 4 табл., список литературы 1931 ссылок.

Монография открывает дополнительную серию томов известного советскому читателю двухтомного издания К. Венкатарамана того же названия, изданного на русском языке в 1956—1957 гг.

Эта монография по замыслу ее издателя и редактора Венкатарамана должна содержать все наиболее важные и интересные сведения по химии синтетических красителей, появившиеся в литературе со времени публикации двух основных томов.

Книга является ценным пособием для инженеров и научных работников, занятых в области химии и технологии промежуточных продуктов и красителей, а также для преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов соответствующих специальностей.

X-0253-31408 42—73
050 (01)-74

ОГЛАВЛЕНИЕ

XLIII Введение (К. Венкатараман)	1665
Юбилейные даты	1665
Мировое производство красителей	1666
Химия красителей, выпускаемых промышленностью	1668
Colour Index	1668
Сырье для синтетических красителей	1674
Промежуточные продукты	1675
Красители для новых синтетических волокон	1678
Активные красители	1682
Азокрасители	1689
Металлсодержащие красители для нейтрального крашения шерсти и найлона	1690
Основные красители	1691
Антрахиноновые красители	1693
Антрахиноновые кубовые красители	1695
Индигоидные и тиониндигоидные красители	1696
Сернистые красители	1702
Технология крашения и печатания	1703
Физическая химия крашения	1704
Пигменты	1705
Пищевые красители	1707
Красители в биологии	1708
Красители в фотографии	1708
Красители в физической химии и химической физике	1711
Флуоресцентные отбеливающие агенты	1711
Идентификация и анализ красителей	1712
Применение ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии	1716
Синтетические красители и органическая химия	1716
XLIV. Сырье (Г. Коллин и М. Цандер)	1721
Каменноугольная смола	1721
Нефть	1734
XLV. Промежуточные продукты (Н. Н. Ворожцов мл.)	1740
Сульфирование	1740
Нитрование	1751
Галогенирование	1763
Аминирование	1773
Гидроксилирование	1789
Синтез ароматических карбоновых кислот	1803

XLVI. Цвет и электронное состояние органических молекул (С. Ф. Мейсон)	1817
Введение	1817
Факторы, определяющие поглощение света	1817
Квантовая теория цветности	1834
Электронные взаимодействия между молекулами красителя	1859
XLVII. Диазотирование и азосочетание (Дж. М. Геддер)	1870
Механизм диазотирования	1870
Получение диазосоединений через нитропроизводные	1877
Реакции переноса диазогруппы	1886
Современные представления о реакции азосочетания	1890
XLVIII. Азокрасители (К. В. Стюд)	1896
Химия азосоединений	1896
Азоферроцены	1910
Азокрасители	1913
XLIX. Химия металлических комплексов красителей (Р. Прайс)	1946
Введение	1946
Металлические комплексы азокрасителей	1952
Металлические комплексы других красителей	2009
L. Дисперсные красители (Дж. М. Стрели)	2029
Введение	2029
Общая характеристика	2031
Антрахиноновые красители	2034
Азокрасители	2063
Нитродифениламинные красители	2084
Метинные красители	2086
Хинофталоновые красители	2090
Нафтохиноновые красители	2091
Разные красители	2094

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. Трисазо- и полдизазокрасители
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. Азондные красители
XXIII. Дифенилметановые и трифенилметановые красители
XXIV. Ксантеновые и акридиновые красители
XXV. Азины, оксазины, тиазины
XXVI. Бензофеноновые, бензохиноновые и нафтохиноновые красители
XXVII. Антрахиноновые красители для ацетицеллюлозы
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 тиониндигоидные красители
XXXIV. Растворимые кубовые красители
XXXV. Сернистые красители
XXXVI. Серусодержащие кубовые красители
XXXVII. Фталоцианины
XXXVIII. Цианиновые красители
XXXIX. Различные 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 II

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Издательство в ближайшее время планирует выпустить в свет переводы следующих томов «Химии синтетических красителей».

TOM IV

Применение красителей при крашении. *Оскар Гленц*
 Применение красителей в текстильной печати. *Карл Нейфанг*
 Основные красители. *Н. Р. Айянеар и Б. Д. Тилак*
 Катионные красители для синтетических волокон. *Доналд Р. Баер*
 Цианиновые красители. *Г. Е. Фикей*
 Процесс цветной фотографии. *Дж. Бейли и Л. А. Вильямс*
 Фотохимия красителей *Ганс Майер*

TOM V

Нафтохиноновые красители и пигменты. *Б. Д. Тилак*
 Кислотные антрахиноновые красители. *В. Шоенауер, Ф. Бенгуерел и Дж. Бенц*
 Антрахиноновые кубовые красители. *К. Венкатараман и В. Н. Айер*
 Фталоцианины. *Г. Бугс*
 Фталоеновые красители. *Генрих Вольман*
 Органические пигменты. *Дж. Ленуар*
 Красители для волос. *Джон Ф. Корбетт*
 Флуоресцентные отбеливающие агенты. *Генрих Голд*

TOM VI

Активные красители: активные группы. *Э. Зигель*
 Активные красители: хромофорные системы. *Карл-Хейнц Шюндехютте*
 Активные красители: применение и свойства. *Д. Хильдебранд*

Производственные компании

AAP	Koppers Co. Inc., Pittsburgh, Pennsylvania (American Aniline Products Inc.)
ACC	Augusta Chemical Co., Augusta, Georgia
Acna	Aziende Colori Nazionali Aifini A. C. N. A., Milan, Italy
B & BASF	Badische Anilin- und Soda-Fabrik A. G., Ludwigshafen a. Rhein, Germany
BrC	British Celanese Ltd., Spondon, England
CCC	American Cyanamid Co., Bound Brook, New Jersey
CFM	Cassella Farbwerke Mainkur A. G., Frankfurt a. Main, Germany
Chinoin	Chinoin 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 de Produits Chimiques du Nord reunies Etablissements Kuhlmann, Paris, France
DGC	Deutsche Gold- und Silber Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt, Germany
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, Germany
FH	Farbwerke Hoechst A. G., Frankfurt/Main-Hoechst, Germany
Filature	Filature de Laine Provoust, Roubaix, France
Provoust	Compagnie Francaise des Matieres Colorantes, Paris, France
Fran	Farbenfabrik Wolfen, Kr., Bitterfeld, Germany
FW	General Aniline & Film Corporation, New York
G	J. R. Geigy S. A., Basle, Switzerland
Gy	Hodogaya Chemical Co., Ltd., Tokyo, Japan
HCC	Hardman and Holden Ltd., Manchester, England
HH	Hickson & Welch Ltd., Castleford, England
HWL	Interchemical Corporation, Hawthorne, New Jersey
IC	Imperial Chemical Industries Ltd., Manchester, England
ICI	I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. Main, Germany
IG	Kalle & Co., A. G., Biebrich a. Rhein, Germany
K	Kewanee Oil Co., Bryn Mawr, Pennsylvania
Kewanee	Nippon Kayaku Co., Ltd., Tokyo, Japan
KYK	L. B. Holliday & Co., Huddersfield, England
LBH	Mitsubishi Chemical Industries Ltd., Tokyo, Japan
MCI	Mitsui Chemical Industry Co., Ltd., Tokyo, Japan
MDW	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Bruning, Hoechst a. Main, Germany
MLB	Allied Chemical Corporation, New York
NAC	

Nepera	Nepera Chemical Co., Inc., Harriman, New York
NSK	Sumitomo Chemical Co. Ltd., Osaka, Japan
OBM	Otto B. May, Inc., Newark, New Jersey
PCC	Peetless Color Co., Passaic, New Jersey
PHO	Phoenix Color & Chemical Co., Paterson, New Jersey
Pitt	Pittsburgh Coke & Chemical Co., Pittsburgh, Pennsylvania
RL	Röhner Ltd., Pratteln, Switzerland
S	Sandoz Ltd., Basle, Switzerland
TE	Eastman Chemical Products (Eastman Kodak Co.), Kingsport, Tennessee
Ube-Ditto	Ube-Ditto Kasai Ltd., Osaka, Japan
UCC	Union Carbide Corporation, New York
VGF	Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G., Wuppertal — Elberfeld, Germany
Vond	N. V. Fabriek van Chemische Producten, Vondelingenplaat, Holland
Whitten	H. A. Whitten Co., New York
YDC	Yorkshire Dyeware & Chemical Co. Ltd., Leeds, England

Журналы, обзоры и книги

Применены сокращения названий журналов, приведенные в Кратком справочнике химика, издание второе, т. I, стр. 150. Используются также следующие сокращения:

BIOS	British Intelligence Objectives Sub-Committee Final Report
CI	Colour Index, 2nd edition, 1956
CIOS	Combined Intelligence Objectives Sub-Committee Report
CIS	Colour Index, 2nd edition, Supplement 1963
CSD	The Chemistry of Synthetic Dyes, Academic Press, 1952
FIAT	Field Intelligence Agency Technical Report
PB	Technical Report of the Office of the Publication Board, now Office of the Technical Services of the U. S. Department of Commerce
Ullmann	Ullmanns' Encyclopadie der Technischen Chemie
XCK	К. Венкатараман «Химия синтетических красителей»

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Советским химикам широко известна уникальная двухтомная монография профессора К. Венкатарамана «Химия синтетических красителей», вышедшая в русском переводе в 1956—1957 гг. и охватившая мировую литературу до 1950 г. включительно. Автор чрезвычайно удачно объединил и систематизировал огромный фактический материал периодической литературы, патентов, архивов германских красочных фирм и представил состояние и основные пути развития химии и технологии красящих веществ и промежуточных продуктов во всем мире. Вот почему монография К. Венкатарамана и в настоящее время не утратила своего значения — ею продолжают широко пользоваться как основным руководством и справочником все, кто занимается химией красящих веществ.

Третий том написан коллективом авторов — крупных специалистов из разных стран мира — под общей редакцией К. Венкатарамана по плану, близко сохраняющему структуру основных томов. Благодаря этому главы III тома, не повторяя предыдущего материала и при необходимости лишь ссылаясь на него, являются их логическим продолжением.

Гл. XLIII — Введение, написанное Венкатараманом, характеризует общие успехи анилинокрасочной химии и промышленности за истекшие 20 лет, крупнейшие достижения и открытия в области сырья, промежуточных продуктов, красителей и их применения, а также тенденции дальнейшего развития.

Гл. XLIV, подготовленная Г. Коллином и М. Цандером, посвящена развитию сырьевой базы — коксохимии и нефтехимии, обеспечивающих анилинокрасочную промышленность ароматическими продуктами.

Гл. XLV — Промежуточные продукты — интересно и ярко написана Н. Н. Ворожцовым. В ней обсуждаются новые реакции и процессы, открытые за два последних десятилетия, и современные представления о механизме важнейших превращений ароматических соединений.

Гл. XLVI посвящена цветности органических соединений и принадлежит известному специалисту в этой области С. Ф. Мейсону. Применительно к проблемам химии красителей и в возможно

более доступной форме автор излагает современные теоретические основы, связывающие цвет и строение органических молекул.

Особого внимания заслуживают заключительные гл. XLIX и L III тома, в которых обсуждаются новые проблемы химии синтетических красителей. В гл. XLIX, посвященной химии металлических комплексов красителей, Р. Прайс дает глубокий анализ развития этого класса красителей, рассматривает их тонкое строение и свойства в свете современных представлений координационной химии. Содержание этой главы будет интересным не только специалистам по красителям, но и неорганикам, занимающимся химией комплексных соединений.

Гл. L, написанная Дж. М. Стрели, представляет собой исчерпывающий обзор по быстро развивающейся химии дисперсных красителей, класса красителей для синтетических волокон, который 20 лет назад только начинал формироваться.

Гл. XLIII, XLIV и L перевел канд. хим. наук И. Я. Квитко, гл. XLVI—XLVIII и XLIX — канд. хим. наук В. В. Шабуров; русский текст гл. XLV подготовил автор — академик Н. Н. Ворожцов. При редактировании книги были произведены небольшие сокращения за счет повторяющегося материала, устранены замеченные опечатки и в необходимых местах сделаны примечания.

В отличие от английского издания издательство «Химия» сочло необходимым продолжить в III томе сквозную нумерацию глав и страниц, принятую в I и II томах.

Перевод иностранных фирменных названий красителей осуществлен по правилам, изложенным в предисловии к I т. «Химии синтетических красителей». Перевод названий красителей, принятых в Colour Index, в особых пояснениях не нуждается, так как эти названия близки к принятым в СССР. Исключением являются Сольвенты, которые в Colour Index объединяют Жирорастворимые, Спирторастворимые и Ацетонорастворимые красители.

Третий том «Химии синтетических красителей» несомненно будет по достоинству оценен советскими химиками и будет содействовать прогрессу в этой области.

Книгу можно рекомендовать в качестве справочника и основного руководства для инженеров и исследователей анилинокрасочной промышленности, а также учебного пособия для студентов и аспирантов при изучении специальных вопросов химии красителей.

Проф. Л. Эфрос

ПРЕДИСЛОВИЕ ИЗДАТЕЛЯ

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 не только описание 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, однако большинство глав являются обзорами 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 обязан 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 «Красочные заводы Байер». Я в неплатном долгу перед профессором Петерсоном, доктором Дельфом и их коллегами за ценные предложения. Я благодарен доктору Р. Р. Дэвису из отдела красителей фирмы ICI (Манчестер), который очень много помог мне. Я благодарен также Д. В. Райяну, который помогал мне в редакторской работе.

Издательство «Academic Press» взялось за выпуск этой книги с присущей ей эффективностью и мне доставляет удовольствие поблагодарить ее сотрудников. Наконец, мне хотелось бы с признательностью отметить радушие Национальной Химической Лаборатории и ее директора доктора Б. Д. Тилака и генерального директора центра научных и технических исследований Атма Рама, без помощи которых я не смог бы осуществить свой план.

К. Венкатараман
Национальная Химическая Лаборатория
Пуна, Индия.

Глава XLIII

ВВЕДЕНИЕ

К. Венкатараман
Национальная химическая лаборатория,
Пуна, Индия

ЮБИЛЕЙНЫЕ ДАТЫ

Промышленность синтетических красителей возникла в 1856 г., поэтому период, обзору которого посвящены дополнительные тома (1950—1969 гг.), включает юбилейные даты ряда важных событий. В честь открытия Перкином Мовеина в 1856 г. в Лондоне и Нью-Йорке проводились торжественные заседания научных обществ [1, 2]. Как писал Робинсон [3], «открытие Мовеина было результатом острой наблюдательности, хотя само по себе имело небольшое значение. Действительно важным было то, что молодой Перкин обладал даром предвидения. Сейчас становится ясным, что, вдохновленный мыслью о своей миссии, он не колебался, даже тогда, когда она вовлекла его в неизвестные для него сферы химической технологии и торговли. Нередко импульсивность юности, горячий энтузиазм уводили его от увлечения чистой химией. Он всегда был занят исследованиями, неправильно называемыми академически, и лишь к концу жизни вернулся на тот путь, с которого начал. Однако нельзя особо не подчеркнуть, что Перкин является основателем промышленности органической химии не потому, что открыл Мовеин, а потому, что организовал его производство и продажу».

Условия, при которых Перкин открыл первый синтетический краситель и наладил его производство, существенно отличаются от современных, когда создание нового красителя и внедрение его в промышленность может быть осуществлено лишь в результате деятельности большого коллектива.

Известно, что Натансон получил в лаборатории Фуксин в 1855 г. (за четыре года до Вергэна и за год до открытия Перкином Мовеина) [4].

В книге по химии красителей нельзя не указать, что Н. Н. Зинин открытием реакции восстановления нитробензола в анилин (1842 г.) и синтезом ряда других ароматических аминов

(1-нафтиламина, *m*-фенилендиамина, бензидина) заложил основы промышленности органического синтеза, первой отраслью которой было производство синтетических красителей (долгое время называвшихся по основному исходному продукту анилиновыми) [4, 5].

Среди других важных событий в период 1850—1859 гг., после установления Кекуле строения бензола [6], наибольшее значение имеет открытие Петером Гриссом реакции диазотирования (1858 г.) и реакции азосочетания (1864 г.) [7]. Лишь в последние годы были выяснены многие особенности реакций диазотирования (см. гл. XLVII этого тома). Химии диазо- и азосоединений посвящен ряд изданий [8, 9]. В недавно появившихся книгах [10] содержатся глубокие и всесторонние обзоры по применению солей диазония в фотографии. В этот период было организовано производство Фуксина и его производных, были открыты Цианиновые красители, Черный анилин и разработан метод синтеза Ализарина.

В 1956 г. были отмечены 100-летние юбилеи Вейнберга и Герца [11].

Три наиболее крупные фирмы, входившие в IG Farbenindustrie-Bayer, BASF и Hoechst, к столетию со дня их основания выпустили издания, содержащие ценные обзоры успехов химии синтетических красителей [12].

В т. I ХСК краткий обзор истории развития синтетических красителей завершался сообщением об открытии фталоцианина меди фирмой ICI (1934 г.), производных фталоцианина для крашения и печати (1947 г.), Солацетовых красителей для ацетатного шелка (1936 г.) и, наконец, новых антрахиноновых кубовых красителей фирмой IG (1934—1937 гг.). Война прервала дальнейшее развитие, однако многочисленные отчеты BIOS и FIAT позволили познакомиться с развитием химии и технологии красителей в Германии и результатами обширных исследований в области красителей, промежуточных продуктов и других органических и неорганических соединений, проведенных в лабораториях IG [13].

МИРОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО КРАСИТЕЛЕЙ

Мировое производство красителей увеличилось с 127 тыс. т в 1920 г. до 539 тыс. т в 1966 г. — прирост удивительно малый в сравнении с ростом производства ряда других продуктов. Наиболее значительные изменения претерпело качество красителей (яркость, прочностные свойства, пригодность к современной практике крашения) и их ассортимент (особенно в новых классах красителей). Примерное распределение выпуска красителей в мире с 1936 по 1966 гг. показано ниже (в тыс. т):

	1936 г.	1958 г.	1962 г.	1966 г.
Франция	11,4	12,40	14,2	19,979 *
ФРГ	73,828 **	32,802	46,358	77,261
Италия	15,0	11,441	21,518 *	16,235 *
Япония	19,116	20,711	27,962 *	45,431 *
Швейцария	(8,0) ^{3*}	13,50	24,0	26,4
Англия	27,765	29,00	35,80	38,5
США	61,168	62,183	100,913 *	122,592 *

	Всего по основным производителям капиталистических стран			
	216,277	182,037	270,749	346,368
Болгария	—	—	0,80	(1,30)
КНР	—	15,0	30,00	(38,00)
Чехословакия	—	5,0	5,70	(9,25)
ГДР	73,828 **	9,627	11,90	(14,50)
Венгрия	—	1,0	0,60	(0,70)
Польша	2,146	8,754	12,00	(14,50)
Румыния	—	3,082	5,00	(7,298) *
СССР	35,1	80,0	85,60	(86,1) ^{4*}
Югославия	—	(0,3)	(0,3)	(0,3)

	Всего по социалистическим странам			
	37,246	122,466	151,9	171,948
Аргентина	—	1,299	0,50	(1,80)
Австралия	—	0,152	0,315 *	0,50 *
Бельгия	—	1,29	1,25	1,962 *
Бразилия	—	1,00	2,00	(2,50)
Канада	—	0,14	—	—
Чили	—	0,102	0,150	(0,37)
Дания	—	1,20	(1,20)	(1,27)
Греция	—	0,44	(0,465)	(0,50)
Голландия	—	3,85	4,456	3,045
Индия	—	2,975	5,00	5,192 *
Мексика	—	0,25	(0,40)	(0,80)
Норвегия	—	0,015	—	—
Пакистан	—	—	(0,24)	(0,24)
Португалия	—	0,12	0,201	0,252
Испания	—	3,50	5,634 *	5,624 *

Всего по остальным странам	—	16,333	21,821	24,665
--------------------------------------	---	--------	--------	--------

Всего в мире	—	321,133	444,47	539,381
------------------------	---	---------	--------	---------

* Сведения получены из официальных источников соответствующих стран.

** Сведения по всей Германии.
^{3*} Цифры в скобках приближительны. Данные для 1936 и 1958 гг. получены от фирмы ICI. Остальные данные предоставлены Organization for Economic Co-operation and Development (ОЕСД), Париж. Данные 1936 г. для Швейцарии определены из уровня производства в 1932 и 1937 гг.
^{4*} По Масанову (ЖВХО им. Менделеева, 11, 4 (1966)). — Прим. ред.

Сведения о производстве и применении отдельных классов красителей имеются лишь для США. Согласно этим данным примерно $\frac{2}{3}$ всего количества красителей, производимых в США, потребляется текстильной промышленностью, $\frac{1}{6}$ — бумажной, а остальное количество используется главным образом в производстве пигментов и красителей для кожи и пластмасс. Свыше 1500 красителей производятся и продаются в виде паст, порошков, гранул и растворов с концентрацией от 6 до 100%.

Япония, которая по производству красителей отстает только от США, ФРГ и СССР, выпускает свыше 1300 красителей, из них лишь 73 — в количестве более 90 т в год. В Японии красители выпускают пять больших компаний (Mitsui, Sumitomo, Mitsubishi, Nippon Kayaku, Hodogaya) и около 70 более мелких производителей.

ХИМИЯ КРАСИТЕЛЕЙ, ВЫПУСКАЕМЫХ ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ

В качестве предмета двух лекций в честь столетия со дня рождения Перкина, Роу сознательно выбрал развитие химии синтетических красителей, выпускаемых промышленностью [14], и при этом поблагодарил ученых, установивших строение многих из них.

Появилась возможность дополнить данные по химии красителей, которые имеются в т. I и II ХСК благодаря публикации отчетов о развитии промышленности в Германии после 1945 г. В отличие от производителей лекарственных веществ фирмы, производящие красители, имеют тенденцию скрывать сведения об их строении, и в связи с этим полезно напомнить высказывание Гофмана: «Если химик решил скрыть природу своего открытия, одновременно продавая выпускаемый им продукт, то он не должен удивляться тому, что секрет его будет эфемерным».

COLOUR INDEX

Событием чрезвычайной важности явилась публикация в 1956 г. второго издания Colour Index в четырех томах, Приложения — в 1963 г., а также ежеквартальных Дополнений и поправок (Новых серий), число выпусков которых уже превзошло 20*.

С позиций потребителя наиболее важным свойством красящего вещества является цвет окрашенного им определенного материала.

* В 1971 г. вышло новое пятитомное издание Colour Index. В т. I—III перечислено более 6500 красителей, классифицированных по применению, в т. IV приведено известное химическое строение красителей и промежуточных продук-

В соответствии с этим красители подразделяются на группы по цвету (желтые, оранжевые, красные, фиолетовые, синие, зеленые, коричневые и черные; в случае пигментов — еще и белые). Каждый краситель, занесенный в список, получает номер (например, CI Кубовый синий 20); все номера в пределах каждой группы являются последовательными, с учетом возможности расширения группы как в дополнительных томах, так и в выпусках Дополнений и поправок. Для каждого красителя приведены все его известные торговые названия, методы применения, наиболее важные прочностные характеристики и некоторые другие основные данные.

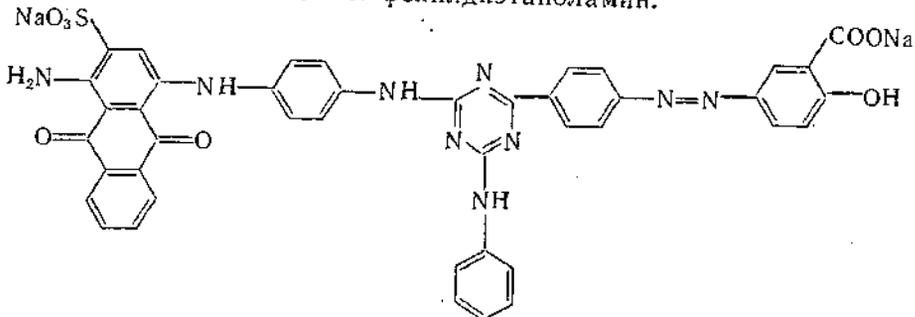
Особо подчеркивается, что «все эти характеристики даются без гарантий, по давно установившемуся в производстве и потреблении красителей обычаю», так как производитель может гарантировать качество своих продуктов, но не в состоянии обеспечить правильное их использование.

СТРОЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ, ПРИВЕДЕННЫХ В COLOUR INDEX

Большинство красителей, строение которых имеется в Colour Index, но не приводится в т. I и II ХСК, это или а) давно не производящиеся промышленностью, или б) красители известных типов, получаемые из известных промежуточных продуктов, или в) красители, приведенные в микрофильмах, указанных в FIAT 764. Значительная их часть, естественно, является азокрасителями, некоторые — азондными пигментами, получаемыми из давно известных диазо- и азосоставляющих. Многие из них впервые синтезированы в прошлом веке и почти все до 1950 г. Несколько примеров красителей, не упомянутых в FIAT 764 и представляющих некоторый интерес, перечислены ниже. CI Кислотный красный 138 (CI 18073) представляет собой продукт азосочетания диазотированного *n,n*-додециланилина с *N*-ацетил-Аш-кислотой (*n,n*-додециланилин \rightarrow *N*-ацетил-Аш-кислота), CI Прямой голубой 166 [CI 23165; 3,3'-диоксисбензидин \rightarrow (И-кислота)]. Последний краситель приведен в ХСК со ссылкой на патентную литературу, однако без указания его торгового названия. CI Прямой зеленый 28 (CI 14155), упомянутый в одном из старых патентов CIBA, представляет собой слегка видоизмененный краситель (VIII, ХСК, т. I, стр. 664). CI Кислотный красный 15 (CI 17930) является единственным красителем из *o*-аминодифенила (*o*-аминодифенил \rightarrow *N*-ацетил- γ -кислота).

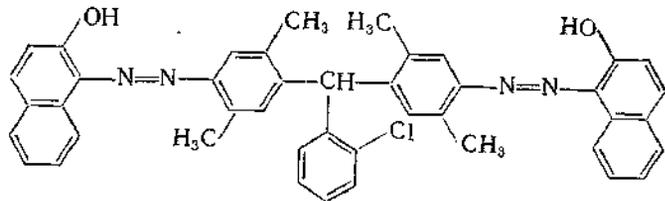
CI Кислотный зеленый 2 (CI 18775) представляет собой медный комплекс азокрасителя, полученного из производного трифенилметана; краситель подобного типа (CI Протравной зеленый 21; CI 43845), описанный в патенте 1909 г., отсутствует в указателе Приложения CI. Три дисазокрасителя из диаминотрифенилметана являются красителями, растворимыми в органических веществах: Сольвент желтый 30, Сольвент красный 22, Сольвент красный 18

CI 21240, 21250, 21260. CI Дисперсный оранжевый 13 (CI 26080; анилин → α-нафтиламин → фенол) является типичным красителем для полиэфирных волокон благодаря наличию концевой фенольной группы. В противоположность утверждению в т. I ХСК 2-нафтиламин-4,8-дисульфокислота (А) является в настоящее время весьма важным промежуточным продуктом, из которого получают свыше 20 красителей; например, CI Прямой желтый 50 и 34 (CI 29025 и 29060) получают по схеме: А → м-толуидин или крезидин, фосгенирование. Прочные голубовато-серые окраски на хлопке получают с помощью CI Прямое черного 103 (CI 34179; А → α-нафтиламин → 1,7-кислота Клеве $\xrightarrow{\text{щелочная среда}}$ γ-кислота). CI Дисперсный красный 64 (CI 11136) получается по схеме: 2-амино-6-этоксibenзтиазол → N-фенилдиэтаноламин.



Медный комплекс

CI Кислотный зеленый 2



CI Сольвент красный 22

Ацетилацетон служит в качестве азосоставляющей для нескольких кислотных красителей, используемых в виде кобальтовых комплексов. Например, CI Кислотный оранжевый 100 (CI 11640) представляет 2:1 кобальтовый комплекс продукта реакции 2-ами-

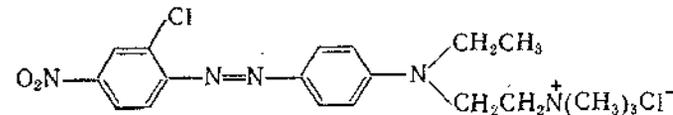
но-6-хлор-4-нитрофенол → ацетилацетон; CI Кислотный фиолетовый 78 (CI 12205) и CI Кислотный зеленый 62 (CI 11836) — 2:1 хромовые комплексы соединений, полученных по схемам: 2-амино-4-метилсульфонилфенол → β-нафтол и пикраминная кислота → n-оксиацетанилид.

CI Пигмент красный 117 (CI 15603) является бариевой солью продукта (3-амино-6-хлоркумол-4-сульфокислота → β-нафтол); CI Пигмент красный 77 (CI 15826) — марганцевый лак продукта (2,3-дихлоранилин-5-сульфокислота → 2-окси-3-нафтойная кислота).

CI Прямой черный 104 (CI 28685) является продуктом реакции 2-амино-5-нитрофенол → И-кислота → 8-оксихинолин, который закрепляют на волокне обработкой солями меди.

CI Азодные составляющие 113, 111 и 112 (CI 37567-9) представляют собой соответственно: анилид-, o-толуидид и 4-хлор-2,5-диметоксианилид 2-окси-6-метокси-3-нафтойной кислоты, которая была впервые использована в синтезе для получения этих составляющих; остальные азосоставляющие являются различными анилидами 2-окси-3-нафтойной, 3-оксидибензофуран-2-карбоновой или ацетоуксусной кислот.

Один из наиболее простых катионных красителей для акрильных волокон — CI Основной красный 18 (CI 11085):

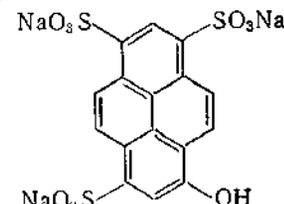


CI Основной красный 18

CI Пигмент желтый 101 (CI 48052) является азином 2-окси-1-нафталальдегида; CI Пигмент фиолетовый 19 (46500) — β-формой линейного хиакридона; включены также Цинквазия красный В и У в γ-форме.

CI Сольвент зеленый 7 (Пиранин; D и С зеленый 8; CI 59040) имеет сильный желтоватый оттенок и получается частичным гидролизом пирен-1,3,6,8-тетрасульфокислоты.

CI Кислотный черный 97 (CI 65008) является в действительности 1,1'-антримидом. Другой интересный краситель антрахинонового ряда — CI Дисперсный голубой 27 (CI 60767):



CI Сольвент зеленый 7



Установлено строение 19 активных красителей, производных 1,3,5-триазина и винилсульфона [16, 17]. Этими же авторами установлено строение нескольких прямых красителей: CI Прямой желтый 70, оранжевый 94, красный 174 и черный 122.

Красители, ранее классифицированные как «красящие вещества ряда amino- и оксикетонов», вероятно, должны быть отнесены к производным бензо- и нафтохинонов.

В т. II ХСК производные нафталевой и перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислот были отнесены еще к неклассифицированной группе «Различные красители». Для некоторых красителей приводятся структурные формулы, например:



Эти красители не находят широкого применения, однако, прежде чем принять предложенное для них строение, следует удостовериться в их чистоте и индивидуальности.

Сведения о кубовых красителях в Colour Index будут обсуждаться в т. V ХСК.

Структурные формулы многих красителей, помещенных в ХСК, существенно отличаются от приведенных в Colour Index, например положением сульфогруппы. Эти различия в большей степени относятся к азокрасителям, многочисленность, разнообразие и методы синтеза которых предоставляют широкие возможности для

варьирования промежуточных продуктов. К тому же торговые названия красителей подвергаются изменениям, и число их растет в связи с увеличением числа предприятий выпускающих красители. В новом указателе красителей, который будет приведен в конце этих томов, ошибки будут исправлены, и для красителей т. I и II ХСК будут приведены номера по CI, часть I и II.

ПРИРОДНЫЕ КРАСИТЕЛИ И ПИГМЕНТЫ

Значение раздела о природных красителях и пигментах в части I Colour Index ограничено, так как в отличие от синтетических красителей природные не являются стандартными торговыми продуктами, за исключением красителей сандалового дерева и, возможно, кошенили (используемой в качестве пищевого красителя), также еще двух-трех, которые применяются значительно реже.

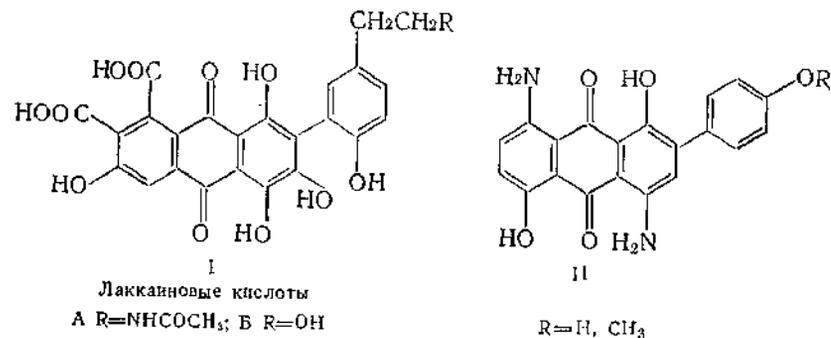
Таким образом, важнейшая особенность Colour Index — достоверность информации о включенных в него красителях — для природных красителей не выполняется. Поэтому раздел части I, включающий химию природных органических красящих веществ, не вполне отвечает этой цели. Названия в части I и номера в части II не могут быть приведены в соответствие, так как большинство упомянутых раньше красителей относятся более чем к одному ботаническому виду, а большинство растений содержит больше чем одно красящее вещество. Как указано в предисловии к Colour Index, «литература, посвященная строению компонентов природных красителей и пигментов, чрезвычайно обширна». В результате повышенного интереса к природным продуктам, использование современных методов выделения красителей и исследования их строения, в последние годы установлены или проверены структуры большинства природных красящих веществ. Естественно, что невозможно включить в Colour Index все новые данные о строении природных соединений, даже если ограничиваться лишь «красящими веществами природного и животного происхождения, которые использовались или используются в качестве красителей и пигментов».

Природным красящим веществом, которое как указывается в ряде новых патентов, близко к технически важным красителям для полиэфирного волокна, является «лак-дай»* (CI Природный красный 25).

В Atharva-Veda за несколько веков до начала нашей эры были описаны лечебные свойства смолообразного секрета глубоко красного цвета, выделяемого lac insect (Coccus laccaе; Laccifer lacca Kerr). В течение многих столетий краситель этот использовался для окраски шерсти и шелка в темно-красный и алый цвета.

* Краситель лакового шелка. Длин. производника

по алюминиевой и оловянной протраве. В работе [18] было показано, что лак-дай представляет собой сложную смесь, основными составляющими которой являются два замещенных 2-фенилантрахинона — лаккаиновые кислоты А и Б:



В настоящее время при производстве шеллака теряется ежегодно свыше 500 000 кг сырого лак-дай, который можно использовать для получения некоторых полезных красителей.

В 1926 г. фирмой IG было показано, что при обработке 1,5-диамино-4,8-диоксиантрахинон-3,7-дисульфокислоты фенолом или анизолом при низкой температуре в присутствии серной и борной кислот имеет место заметное фенилирование ядра с заменой сульфогруппы. Образующийся продукт — моносульфокислота соединения (II) является кислотным красителем для шерсти. Однако приведенная реакция не была использована в промышленности, очевидно, из-за доступности более дешевых кислотных красителей. В патентах IG [19] также указывается, что сульфогруппа может быть удалена обработкой водным раствором дитионита натрия и аммиаком и что соединения типа (II), которые могут быть использованы в качестве протравных красителей, давали при ацилировании аминогрупп ценные кубовые красители.

Эти предложения также не нашли практического применения; однако 2-арилантрахиноны, такие, как Форон голубой (II) фирмы Sandoz, в настоящее время продаются как прочные яркие красители для полиэфирного волокна.

СЫРЬЕ ДЛЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Важным источником ароматических соединений, используемых в качестве сырья для производства красителей, продолжает оставаться каменноугольная смола. Однако в настоящее время такое же значение приобретает нефть, из которой получают бензол, толуол, ксилолы, нафталин (см. Колин и Цандер, гл. XLIV этого тома).

Производство бензола из нефти в 1965 г. в США было в 5 раз больше, чем из каменного угля, производство толуола — в 18,8, а ксилола — в 50 раз. Производство нафталина из нефти также достигло значительных размеров. Однако промышленность красителей является незначительным потребителем этих углеводородов по сравнению с промышленностью пластических масс и некоторыми другими отраслями.

Как указывают Колин и Цандер, применение газовой хроматографии и спектроскопии для анализа смолы позволило увеличить число выделенных из каменноугольной смолы ароматических соединений от 215 в 1951 г. до 475 в 1956 г. Эффективность методов разделения, используемых в промышленных масштабах, также непрерывно увеличивается. Большинство составных частей смолы стали, таким образом, доступными в значительных количествах (при относительно низких ценах), стало технически возможно выделять соединения, присутствующие в смоле даже в количестве 0,1%. Некоторые из них могут найти применение в качестве исходных продуктов для синтеза красителей.

Циклогексан, получаемый из нефти в США в огромных количествах, сравним по цене с бензолом, однако его чистота недостаточна для использования в реакции окисления до смеси циклогексанола с циклогексаноном, применяемой для получения капролактама, адипиновой кислоты и циклогексилamina. Поэтому циклогексан высокой степени чистоты все еще получается гидрированием бензола. В ряде патентов описаны процессы получения из циклогексана таких промежуточных продуктов, как фенол и анилин, однако их производство пока продолжает основываться на использовании бензола. Так как оба процесса — гидрирование бензола и дегидрирование циклогексана — технически легко осуществимы, то выбор процесса будет зависеть от конечной стоимости продуктов.

Все возрастающее использование исходных продуктов, полученных из нефти и природного газа, ограничивает доступность антрацена, однако разница в стоимости антрахинона из антрацена и из фталевого ангидрида — бензола незначительна и зависит от местных условий. Значение антрахинона иллюстрируется большими капиталовложениями American Cyanamid Co в организацию его производства из нафтохинона и бутадина.

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

В Colour Index 1956 г. приводится 1110 промежуточных соединений, снабженных номерами красителей CI, для получения которых они используются. Приложение 1963 г. содержит 30 дополнительных наименований. Так как в указателе приведены

промежуточные продукты лишь для красителей, строение или методы получения которых известны, то понятно, что указатель далеко не полон. Промежуточные продукты, используемые для получения красителей, варьируют по сложности от формальдегида до виолантрона и 4,4'-бисбензамидо-1,1'-антримида ($C_{42}H_{45}N_3O_6$). Многие из них применяются для получения лишь одного красителя, в то время как наиболее важные промежуточные продукты, такие, как анилин, *n*-нитроанилин, β -нафтол, И-кислота и Аш-кислота, используются для получения большого числа красителей.

Успехи в области синтеза промежуточных продуктов (см. гл. XLV) касаются четырех основных направлений:

разработка новых или более совершенных методов получения с одновременным усовершенствованием технологии промежуточных соединений, производимых в очень крупных масштабах (например, фенола, фталевого ангидрида и терефталевой кислоты) и используемых в промышленности пластмасс, синтетических волокон и др.;

усовершенствование методов получения таких важных промежуточных продуктов, как Аш-кислота и аминокантрахиноны, используемых для синтеза многих красителей;

производство новых промежуточных продуктов (включая разнообразные гетероциклические соединения) для активных, катионных и дисперсных красителей, пигментов и т. п.;

выяснение механизмов реакций ароматического замещения, а также других реакций*.

Описаны два новых процесса получения фенола: а) бензол \rightarrow кумол \rightarrow гидроперекись кумола и б) толуол \rightarrow бензойная кислота \rightarrow бензоат меди(II) \rightarrow бензоат меди(I) \rightarrow *o*-бензоил-оксибензойная кислота. Первый способ имеет значительно больше преимуществ и превосходит остальные, несмотря на то, что на каждую тонну фенола образуется 0,6 т ацетона.

Изучалось окисление бензола воздухом с образованием фенола, однако успешного технического решения этот процесс пока еще не получил. В патенте [21] описывается непосредственное аминирование бензола до анилина обработкой аммиаком в присутствии катализатора; техническая пригодность этого способа сейчас кажется отдаленной, однако, учитывая успехи в области катализа, такое прямое гидроксирование и аминирование ароматических углеводов может оказаться вполне возможным. Первый завод, производящий анилин аммонолизом фенола, мощностью 20 тыс. т в год построен в Японии [21а].

* В обзоре [20] описываются производные нафталина, используемые в синтезе амфисвязанных прямых красителей, получение diaзосоединений методами, отличными от процесса diaзотирования, синтез 2-нитронафталина и подобных ему соединений с помощью аддукта нафталина с гексахлорциклопентаденом, реакции с тетрацианоэтиленом и родственными соединениями, синтез изонитроленов, тиенотиофенов, изотиазолов, пиразолов, индазолов и др.

Значительные успехи достигнуты в осуществлении процесса непрерывного нитрования и каталитического восстановления нитросоединений (в паровой фазе для нитробензола и в жидкой фазе для других нитросоединений). Получаемое в обычных условиях при ароматическом замещении соотношение изомеров не всегда соответствует потребностям промышленности. Попытки увеличить выход желаемого изомера (например, пара-изомера при нитровании толуола и хлорбензола) изменением условий реакции или изомеризацией, как это имело место в реакции Хенкеля при получении фталевых кислот, уже дали некоторые результаты. Реакция Рихтера, по которой из *n*-нитрохлорбензола получают *m*-хлорбензойную кислоту в качестве основного продукта, видимо, не нашла применения в промышленности промежуточных продуктов. Новый подход к получению β -замещенных нафталина, описанный в патентах Fundamental Research Co, заключается в нитровании или галогенировании полученного по реакции Дильса—Альдера аддукта нафталина и гексахлорпентадиена с последующей его термической обработкой [22]. Этим путем можно получить, исходя из β -метилнафталина, 3-нитро-2-метилнафталин и использовать его для нового, технически более удобного синтеза 2-окси-3-нафтойной кислоты.

Развитие физической органической химии способствовало широкому изучению нитрования, галогенирования, сульфирования и других реакций, которые используются при синтезе промежуточных продуктов для красителей, являясь в то же время основными реакциями ароматических соединений. Среди специальных реакций, используемых при получении промежуточных продуктов для красителей, особое значение имеет бензидиновая перегруппировка, изучению которой посвящено много статей, однако ее механизм еще не совсем ясен. Рихе и Зеебот [23] предложили механизм реакции Бухерера, согласно которому реакция протекает через образование тетралонсульфокислот (см. гл. XLV).

В недавно появившейся книге, посвященной канцерогенности химических веществ, детально рассмотрены свойства ароматических аминов и азосоединений [24]. Обсуждаются причины возникновения рака мочевого пузыря, часто встречающегося у работников химической промышленности; обращается внимание на высокую канцерогенность бензидина, α - и β -нафтиламинов и на опасность производства Фуксина и Аурамина. Производство и использование 2-нафтиламина в настоящее время запрещено во многих странах, включая Индию, однако любопытно, что бензидин до сих пор продолжает выпускаться и использоваться в больших масштабах. Производство бензидина в США в 1965 г. составило более 700 т. Вполне понятно, однако, что при производстве β -нафтиламина и бензидина в Англии (вероятно и в других странах) были усилены меры предосторожности. Описаны [25] методы определения бензидина и β -нафтиламина в атмосфере, на оборудовании и одежде.

2-Нафтиламинсульфокислоты, которые являются в настоящее время важными промежуточными соединениями, производятся по реакции Бухера из нафтолсульфокислот; однако до сих пор не получено достоверных данных о том, что на нафтиламинсульфокислоты не распространяется канцерогенность соответствующих аминов [24]. В т. I ХСК (стр. 118) содержится ошибочное утверждение, что соли и сульфокислоты аминов безвредны.

4-Аминодифенил, который может присутствовать в дифениламин, также является канцерогенным.

КРАСИТЕЛИ ДЛЯ НОВЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Найлон — наиболее важное синтетическое волокно; мировое производство найлона 6 и 66 в сумме в настоящее время превысило 1300 тыс. т. Однако найлоновое волокно было известно еще до 1950 г. и красители для крашения найлона рассмотрены в т. I ХСК.

Полиамиды — наиболее гидрофильные из синтетических волокон и могут быть окрашены прямыми, кислотными и металлсодержащими красителями. Тщательный отбор известных красителей и их переклассификация в соответствии с их красящими и прочностными свойствами обеспечили решение основных проблем крашения в большей степени, чем попытки синтеза новых красителей. Использование катионных или анионных вспомогательных агентов и крашение под давлением при повышенных температурах способствовали ликвидации неровноты крашения пряжи и повышению прочности к стирке. Кроме того, используются дисперсные красители, которые оказались очень удобными для крашения найлона из водных растворов.

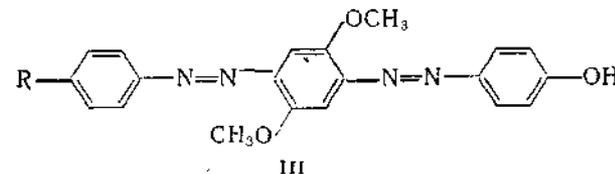
Успехи в области создания новых красителей, за исключением открытия активных красителей, зависели в основном от развития двух новых типов волокон: полиэфирного и полиакрилонитрильного. В т. I ХСК терилен упомянут лишь в связи с утверждением, что холодновытянутые волокна очень трудно поддаются крашению. Производство полиэфирного волокна в настоящее время превысило 900 тыс. т.

Акрильные волокна были неизвестны до 1948 г. и приобрели большое значение после внедрения в производство в 1953 г. орлона 42. Производство акрильных и модифицированных акрильных волокон, различающихся по содержанию полиакрилонитрила (более 85 и 35—85% соответственно) достигло в настоящее время объема ~ 800 тыс. т. Производство других синтетических волокон, модификации полиамидного и полиэфирного волокон (например, полиэфиров, способных окрашиваться как кислотными, так и основными красителями), а также тенденция к увеличению исполь-

зования смесей двух или более синтетических и натуральных волокон поставили серьезные проблемы в отношении красителей и процессов крашения. Процесс получения нетканых материалов непосредственно из мономера, предложенный фирмой BASF, может коренным образом изменить технологию производства текстиля и методы крашения [25a].

ДИСПЕРСНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Дисперсные красители (в основном, азокрасители и производные антрахинона) используются для крашения ди- и триацетата целлюлозы, полиэфирных и полнамидных и, в меньшей степени, акрильных волокон (см. гл. I). Использование усовершенствованных методов диспергирования показало, что многие из старых ацетатных красителей, например производные 1,4-диамино- и 1-амино-4-оксиантрахинона, а также синие азокрасители из диазотированного 2-бром-4,6-динитроанилина, можно применить для крашения полиэфирного волокна. Однако использование переносчиков (бифенила, 2-оксибифенила) и других соединений, вызывающих набухание волокон и выполняющих те же функции, что и вода при крашении гидрофильных волокон, или применение высоких температур и давлений в процессах крашения, а также все более строгие требования к прочностным показателям (например, стойкости к сублимации) сделали необходимым синтез многих новых красителей, специально предназначенных для крашения полиэфирного волокна. Большинство из них являются производными антрахинона, содержащими amino- и оксигруппы в положениях 1,4 или 1,4,5,8, а также заместители в положениях 2 или 2,3 (включая аннелированные кольца). Многие из них — азокрасители, полученные из гетероциклических соединений, так как было показано, что замена п-нитроанилина в качестве диазосоставляющей 2-амино-5-нитротриазолом приводит к значительному батохромному сдвигу от красного до синего. Совместимость красителей является очень важным свойством, так как некоторые оттенки могут быть получены лишь с помощью смесей дисперсных красителей [26]. В этой связи представляет интерес патент, в котором указывается, что смесь двух красителей (III; R=H или CH₃) окрашивает эфиры целлюлозы и найлон в два раза интенсивнее, чем каждый из них в отдельности [27].



КРАСИТЕЛИ ДЛЯ АКРИЛЬНЫХ ВОЛОКОН

Акрильные волокна впервые появились в 1948 г. и вначале почти не поддавались крашению. В настоящее время имеется много красителей для акрильных волокон, а также несколько способов крашения. Для крашения волокон использовалась их способность адсорбировать из раствора ионы меди, на которых фиксировался Кислотно-протравной краситель. При этом получались неяркие, темные выкраски. Способность акрильных волокон окрашиваться была значительно улучшена включением в полимер (при его получении сополимеризацией с подходящими мономерами) катионных или анионных участков. Последнее сообщает полимеру сродство к Кислотным или Основным красителям. Акрильные волокна, способные окрашиваться Основными красителями, например орлон 42, имеют теперь большее значение, так как они могут быть окрашены в светопрочные и яркие тона.

Для крашения акрильных волокон были вначале использованы некоторые полиметиновые и трифенилметановые красители, уже известные или несколько модифицированные. Необходимость улучшения светопрочности вызвала интенсивные исследования по синтезу новых красителей (см. ХСК, т. IV). Эти катионные красители делятся на три основных типа: а) красители, в которых заряд более или менее изолирован от хромофора; б) красители, имеющие положительный заряд и относящиеся в основном к карбоцианинам и азицианинам; в) соли аминов. Эти работы явились ценным вкладом в химию гетероциклических соединений. Другое значительное достижение — реакция окислительного сочетания Хюнига, используемая для синтеза диазагемицианиновых красителей [28].

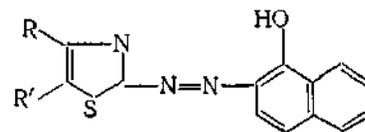
КРАСИТЕЛИ ДЛЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН

Полипропиленовое волокно обладает высоким сопротивлением разрыву, отличной химической стойкостью и устойчивостью к гниению. Оно почти не удерживает влагу и имеет низкую объемную плотность. Благодаря таким свойствам, а также низкой стоимости, эти волокна широко применяются для производства ковров, одеял и обивочных материалов, а в последнее время — для изготовления одежды. Один из недостатков этого волокна — относительно низкая температура размягчения; другой недостаток состоит в том, что полипропилен, будучи изотактичным и высококристаллическим алканом, очень трудно поддается крашению. Выпускаемое в настоящее время полипропиленовое волокно в основном не окрашено или окрашено в массу, однако быстро развивается производство волокон, способного окрашиваться обычным способом. Для этого в состав волокна включают металлсодержащее соединение (чаще всего — комплекс никеля с алкилированным *o,o'*-диоксидифенилсульфидом или моностеарат алюминия), которое не только стабилизирует волокно к действию ультрафиолетовых лучей, но и способствует его окрашиванию Дисперсными красителями (например,

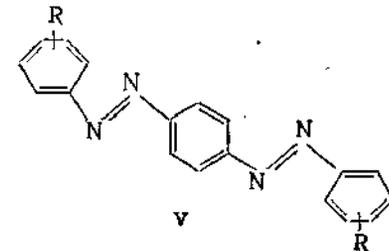
азокрасителями, полученными по схеме: антралиловая кислота \rightleftharpoons \rightarrow β -нафтол; *n*-аминоацетанилид \rightarrow *n*-крезол). Красители в данном случае являются лигандами. Появилось много патентов, в которых описаны красители специфического строения, такие, как азокрасители из гетероциклических гидразинов и 1,2-хинонов или красители из гетероциклических диазокомпонент [29]. Так, красители (IV) из 2-гидразинотиазола и 1,2-нафтохинона окрашивают волокна, модифицированные никелем, в прочный синий цвет.

Второй метод заключается во введении на стадии полимеризации мономера основного характера, например 4-винилпиридина, в результате чего волокно становится способным окрашиваться Кислотными красителями и металлсодержащими азокрасителями, преимущественно в виде комплекса 1:2. Другие группы, также способные связывать краситель, прививаются к разбухшему волокну. Соплимеризация α -акрилоиламиноантрахинона и его производных с винильными мономерами приводит к получению окрашенных полимеров [30]. Предварительно полученный гетероциклический полимер (например, сополимер N-винилпирролидона и диметиламиноэтилметакрилата) может быть смешан с полипропиленом [31]. Если полипропилен модифицировать полигликолем очень большого молекулярного веса (от 10^5 до 10^6 и выше), то последний концентрируется в аморфной области волокна; структура волокна при этом становится доступней для абсорбции крупных молекул красителей [32].

Очень большая работа по созданию красителей для полипропилена проведена в Японии. В результате предложен способ улучшения способности к крашению немодифицированного полипропилена путем хлорирования или бромирования; этим методом достигнуто хорошее сродство к катионным красителям [33]. Сродство к полипропилену возрастает при использовании аминов, содержащих углеводородные цепи C_{16-18} [34]. Было найдено, что несколько Дисперсных красителей, из числа пригодных для крашения ацетата целлюлозы и полиэфирных волокон, могут быть использованы и для крашения немодифицированного полипропилена, однако их применение в действительности весьма ограничено. Успехи, достигнутые при введении гидрофобных групп в молекулы азо- и антрахиноновых Дисперсных красителей, были описаны Терамурой [35].



IV



V

Производные *n*-дисазобензола (V), в которых один заместитель R или оба являются *трет*-бутильными группами, оказались весьма удобными для непосредственного крашения полипропиленовых волокон из водных суспензий в желтый и оранжевый цвет [36]. Дисперсные красители, содержащие в кольцах метильные или этильные группы, а также длинные алкильные цепи, были предложены в качестве прочных красителей для полипропилена [37]. Так, краситель синего цвета 1,4-бис-2',4',6'-триэтиланилиноантрахинон обладает средством к полипропилену в отличие от незамещенного дианилинового производного [38].

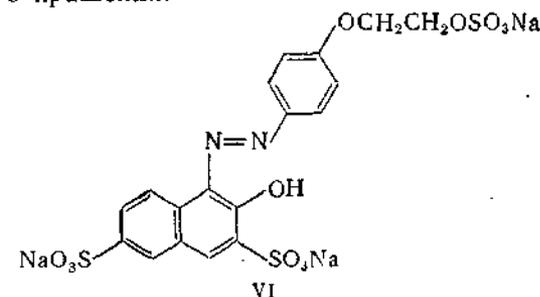
Недавно были испытаны два дисперсных красителя — Резолин желтый 5R (CI Дисперсный желтый 7) *n*-аминоазобензол → *o*-крезол) и Церизол прочный розовый RCL (CI Дисперсный красный 22, 1-анилиноантрахинон), а также CI Сольвент желтый 2 (4-амино-4'-диметиламиноазобензол) и было показано, что Дисперсные красители способны окрашивать полипропиленовое волокно и имеют высокий коэффициент диффузии и низкие значения насыщения [39].

АКТИВНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Важнейшим открытием в химии синтетических красителей после 1935 г., являются Активные красители (см. Зигель, Шюндехютте и Гильдебрандт, т. VI, ХСК) [40]. Два выдающихся свойства Активных красителей объясняют их феноменальный успех и обилие патентов: легкость использования и яркость выкрасок. Для химика-органика активные красители представляют значительный интерес вследствие того, что при попытках найти новые системы активных групп и получить технически ценные Активные красители, был разработан ряд новых синтетических методов и реакций.

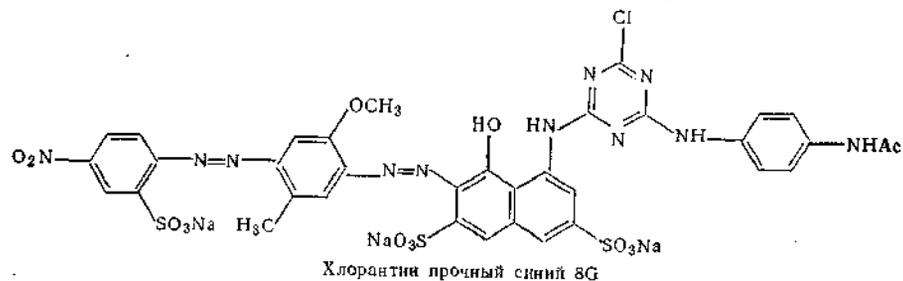
Спустя почти сто лет после открытия Перкином Мовеина синтетические красители, использующиеся для крашения хлопка, грубо подразделялись на два типа: а) Прямые красители, которые дают прочные к стирке окраски путем присоединения к макромолекулам целлюлозы за счет водородных связей (или ван-дер-ваальсовых сил, а также дисперсионных сил), и б) красители, осаждающиеся на волокне различными методами. Основная идея, заключающаяся в том, что оксигруппа целлюлозы может быть использована для получения окрашенных простых и сложных эфиров, была высказана Кроссом и Бивеном в 1895 г. Они провели бензоилирование щелочной целлюлозы, затем полученный продукт подвергли последовательно нитрованию, восстановлению, диазотированию и сочетанию с целью получения азокрасителя все еще связанного с гидроксильной группой исходной эфирной связью.

Впоследствии было сделано много попыток соединить молекулу красителя с целлюлозой простой или сложной эфирной связью. Примером может служить краситель (VI) [41], который способен химически взаимодействовать с целлюлозой при высокой температуре и большой концентрации щелочи, однако непригодный для практического крашения:

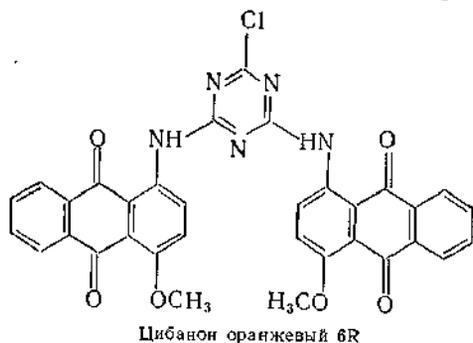


Хлористый цианур, который известен уже более 80 лет, представляет большие возможности для синтеза различных промежуточных продуктов, вследствие того, что три атома азота в ароматическом кольце увеличивают подвижность трех атомов хлора и их способность вступать в реакции нуклеофильного замещения. Так, он последовательно реагирует с тремя молекулами амина, спирта или фенола в присутствии основания, и этим путем может быть получено бесчисленное множество продуктов. Компания СІВА примерно с 1920 г. проводит обширные исследования в области синтеза производных хлористого цианура; красители, содержащие 1,3,5-триазиновое кольцо, появились в 1924 г. и с тех пор стали предметом многочисленных патентов. Хлористый цианур использовался большей частью в качестве удобного мостика, соединяющего азокраситель с другими красителями или промежуточными продуктами с целью создания более сложных красителей; например, соединив желтый и синий красители, можно получить зеленый. В патентах заявлены также такие специфические свойства этих красителей, как высокая красящая способность, чистота тонов, повышенное сродство к целлюлозным волокнам и улучшенные прочностные характеристики. СІВА включила такие красители в ряд Хлорантиновых прочных, некоторые красители — производные антрахинона оказались среди группы Цибаноновых кубовых красителей. В Colour Index 1956 г. приводятся три азокрасителя и два кубовых красителя этого типа. В одном из азокрасителей Хлорантине прочном синем 8G (CI 28500) (теперь уже потерявшем свое значение) третий атом хлора в хлористом циануре не замещен. Однако возможность его использования в качестве Активного красителя для химического взаимодействия с целлюлозой не была учтена; теперь понятно, что высокая субстантивность этого красителя

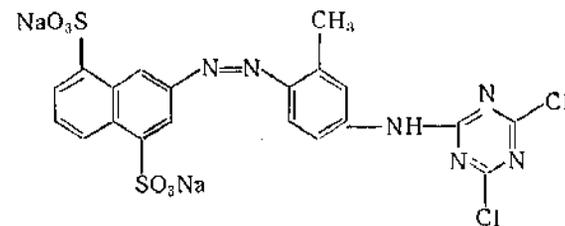
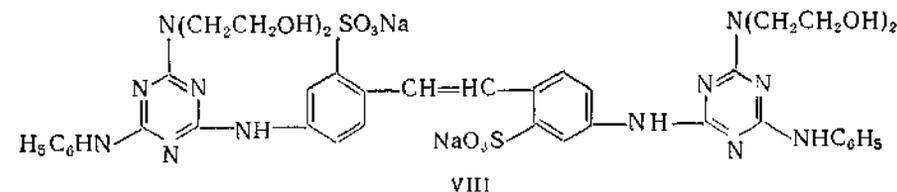
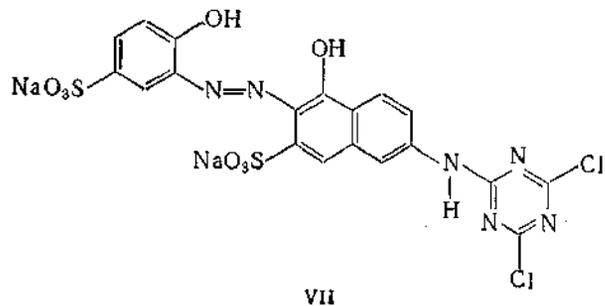
делает его непригодным в качестве Активного красителя



Кубовые красители того же типа (например, Цибанон оранжевый 6R; CI 65705) должны были бы химически взаимодействовать с целлюлозой при применении для печати в присутствии щелочей, даже при потере некоторого количества галогена во время кубовая; однако это никем не наблюдалось. Такие кубовые красители, которые, как полагают, «удерживаются на волокне с помощью химических связей», требуют для их использования специальных методов и составляют предмет недавних патентов [42]:

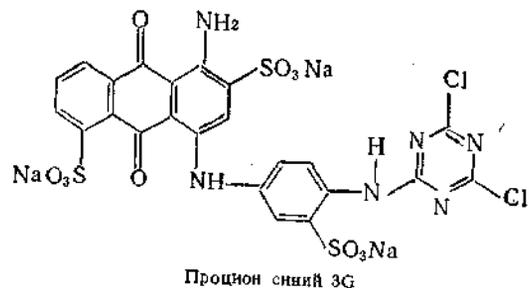


В т. I ХСК (стр. 662) упоминался медный комплекс красителя (VII), однако возможность использования его как Активного красителя не была реализована:

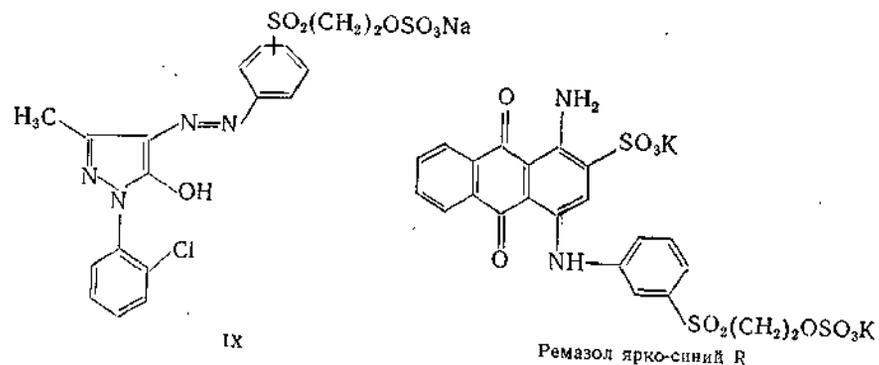


Возможно, одной из причин ограниченного технического успеха циануровых красителей, не говоря о задержке в открытии активных красителей, являются трудности в приготовлении и использовании хлористого цианура, который лишь сейчас стал доступным в больших масштабах и по низкой цене, в основном благодаря разработке методов его производства фирмой Degussa в Германии и Kyowa Gas and Chemical Industries в Японии. Кроме синтеза Активных красителей, тысячи тонн хлористого цианура используются для получения флуоресцентных отбеливающих агентов (типа VIII), гербицидов (например, симазина) и фунгицидов.

Стефен [43] сделал очень интересный обзор ранних работ отдела красителей фирмы ICI, в которых впервые было показано, что высокорекреакционноспособные Активные красители могут быть использованы для крашения хлопка из водных растворов в обычных условиях при строго контролируемых значениях pH и температуры. Сначала были выпущены три Активных красителя: Процион желтый R, яркий красный 5B и синий 3G. Фирма ICI разработала также вторую группу Активных красителей (марки Процион H), которые содержат лишь один активный атом хлора. Эти красители значительно более устойчивы, чем Проционы, однако для фиксации на волокне требуют более высоких значений pH и температуры [44]. Почти одновременно CIBA выпустила красители типа Цибакронов, эквивалентные красителям типа Процион H:



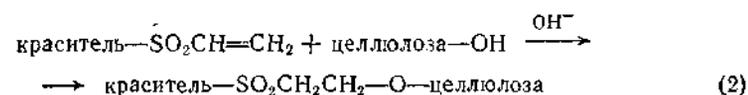
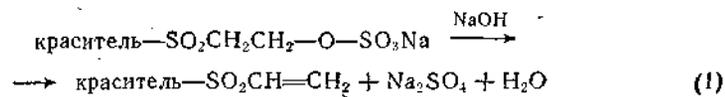
В патенте CIBA (1947 г.) описаны красители типа (IX), способные окрашивать в прочный, не подвергающийся фототропным превращениям желтый цвет как простые и сложные эфиры целлюлозы, так и полиамидные, а также животные волокна [45], однако они оказались совершенно непригодными в качестве активных красителей для целлюлозы:



В 1953 г. фирма Hoechst выпустила два красителя — Ремалан ярко-синий В и желтый GG, пригодных для крашения шерсти,

шелка и полнамидов. Они содержат характерную группу — $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—OSO}_3\text{H}$, которая гидролизуетсся с образованием винилсульфона ($\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) и затем образует прочную ковалентную связь со свободной аминогруппой или другими функциональными группами волокна. Вскоре было установлено, что красители, содержащие группу $\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—OSO}_3\text{Na}$, связанную с ароматическим кольцом, являются превосходными активными красителями для целлюлозы. Первые красители этого типа (Ремазолы) появились в 1957 г., и теперь имеется большое количество красителей этой группы. Вероятно, наиболее важным из них является Ремазол ярко-синий R, который дает красивые выкраски синего цвета, отличающиеся чистотой и яркостью оттенка [46].

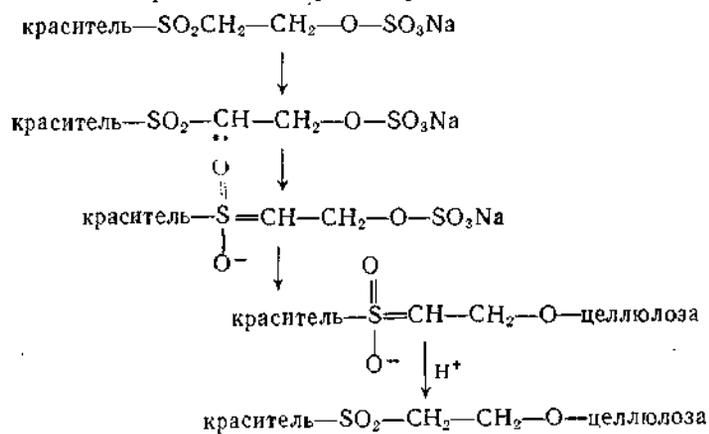
Бонерт установил, что «первичная реакция ремазоловых красителей приводит к образованию винилсульфонов и, следовательно, именно винилсульфоновая группа может считаться активной группой, характерной для всего класса соединений» [47]:



В отсутствие целлюлозы, как следует ожидать, с очень большой скоростью идет реакция β -элиминирования с образованием винилсульфона в соответствии с уравнением (1); однако для обоснования уравнения (2) как представляющего единственный механизм обычного процесса крашения требуются дальнейшие исследования.

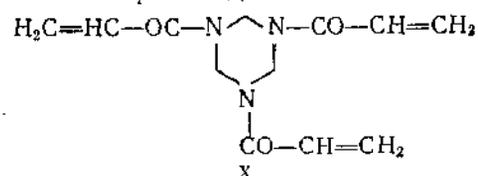
Недавняя работа [48] по изучению процесса крашения красителем Ремазол ярко-синий R (CI Активный синий 19) и соответствующим винилсульфоном показала, что образование винилсульфона в красильной ванне неблагоприятно для процесса крашения. Хотя его образование на волокне в настоящее время не может быть полностью исключено, необходимо рассмотреть и другой механизм крашения. Адсорбция исходного сернокислого эфира целлюлозой и отрыв протона из метиленовой группы, активированной соседней сульфоновой группой, может привести к структуре аллильного типа, как показано ниже. Реакция по $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму тогда становится возможной, и группа $\text{—O—SO}_3\text{Na}$, очень легко удаляющаяся, замещается анионом целлюлозы как более сильной нуклеофилом. Однако для выяснения сущности процессов, протекающих при крашении красителями этой марки, необходимо проведение большой

экспериментальной работы с серией красителей этого типа:



Кроме хлористого цианура используются также и другие соединения, содержащие активные системы с подвижным атомом галогена; таких систем в патентной литературе описано свыше 300. Почти любой тип хромогена может быть использован для получения Активных красителей. Чаще всего для получения желтых тонов применяются производные азобензола и фенилазопиразолонов; для оранжевых и красных — моноазопроизводные II- и Аш-кислот; для синих — производные I-амино-4-анилиноантрахинона; для бирюзово-синих и зеленых — медные и никелевые фталоцианины; для фиолетовых, синих, коричневых, серых и черных тонов — медные, кобальтовые и хромовые комплексы моно- и дисазокрасителей. Одним из направлений развития исследований является изыскание такой активной группы и оптимального сродства молекулы красителя, которые обеспечивали бы в идеале полную его фиксацию.

Красители типа Басазолов (BASF) соединяют преимущества активных красителей с возможностью использовать старые методы фиксации красителей на волокне с помощью танина или металлических протрав. Красители, содержащие амино- и другие нуклеофильные группы, окрашивают целлюлозу в присутствии соединений типа (X), которые способны связать краситель с волокном; число Басазольных красителей в настоящее время очень ограничено и пригодны они главным образом для печати:



Для связывания красителя с волокном пригодны некоторые из следующих агентов, применяющихся при окончательной отделке

целлюлозы в том случае, если красители имеют подходящее строение [49].

Химические реакции между Активными красителями и целлюлозой имеют общий характер; однако красители с различными активными системами и даже красители с одинаковыми активными системами, различающиеся по растворимости, сродству и другим свойствам, влияющим на фиксацию, будут различаться по красящим свойствам. Поэтому методы применения Активных красителей исследовались более интенсивно, чем для какого-либо другого класса красителей, и в результате были разработаны новые способы крашения.

Получены также Активные красители для шерсти и нейлона; примером таких красителей могут служить Проциланы — металлсодержащие красители для шерсти и Проциналы — дисперсные красители для нейлона (ICI), Ланазолы (CIBA) и Ремазоланы (Hoechst).

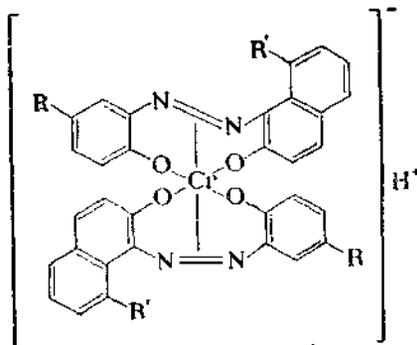
АЗОКРАСИТЕЛИ

Прошедшие со дня открытия азокрасителей более ста лет не уменьшили преимущественного положения их среди других синтетических красителей. Описание азокрасителей и промежуточных продуктов для их получения занимает более чем половину I тома ХСК; в дополнительных томах азохромофор фигурирует почти во всей главе, посвященной металлсодержащим комплексам красителей, и занимает значительное место в главах по дисперсным красителям, активным и катионным красителям, пигментам и по сродству красителей к волокнам. Студ в гл. XLVIII этого тома показал, как увлекательно можно написать о химии азокрасителей. Физические методы дали новые данные для установления строения и таутомерии азосоединений. Азокрасители, которые с трудом получают реакцией азосочетания, могут быть синтезированы другими методами. Примером может служить синтез азоферроцена. В настоящее время в мире не наблюдается уменьшения объема исследований и снижения патентной активности в области синтеза как водорастворимых азокрасителей для шерсти, нейлона и хлопка, так и водонерастворимых азонидных красителей.

МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ КРАСИТЕЛИ ДЛЯ НЕЙТРАЛЬНОГО КРАШЕНИЯ ШЕРСТИ И НАЙЛОНА

Хотя в т. I обращалось внимание на классическую работу Др. и Файрбайрна, в которой описывается комплекс (XI; R = R' = H), представляющий собой одноосновную кислоту, нерастворимую

воде, но растворимую в водной щелочи, однако большого технического значения красителям этого типа не придавалось [50].



XI

Впервые подробный обзор по металлическим комплексам азокрасителей для нейтрального крашения сделал Шетти [51], который проследил их историческое развитие, приведшее к открытию, сделанному фирмой Geigy. Оно заключается в том, что азокрасители, содержащие группу SO_2CH_3 (но не сульфогруппы), при обработке хромсалицилатом аммония или оксалатаминохроматом образуют хромовые комплексы, способные окрашивать шерсть из нейтральных и слабокислых ванн с минимальным повреждением волокна [52]. Иргаланы, выпускаемые фирмой Geigy, являются красителями этого типа (XI; $\text{R}' = \text{SO}_2\text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{NHCOCH}_3$) синего цвета; в этих комплексах состава 2:1 (азокраситель с хромом или кобальтом) могут быть использованы молекулы и двух разных азокрасителей. Они выпускаются теперь несколькими фирмами и являются предметом многочисленных патентов.

Шетти [53] подробно описал химию и стереохимию комплексов металл — краситель (см. гл. XLIX).

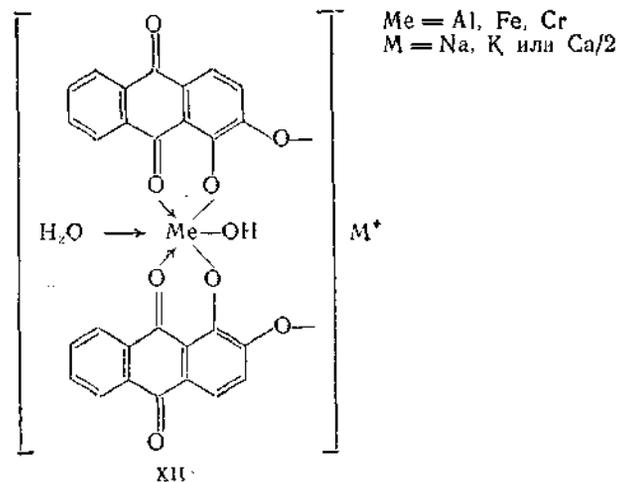
ОСНОВНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Современные исследования в области Основных красителей (см. Айянгар и Тилак, IV т.), за исключением катионных красителей для акрильных волокон, касаются главным образом усовершенствования процессов получения некоторых старых и хорошо известных красителей, таких, как Аурамин и Метилловый фиолетовый; красителей, содержащих гетероциклические системы и пригодных для фотохимических процессов; лейкосоединений, применяющихся для копировальных материалов, красок для офсетной печати. Появились также работы, посвященные изучению механизмов реакций получения Основных красителей и стерических эффектов.

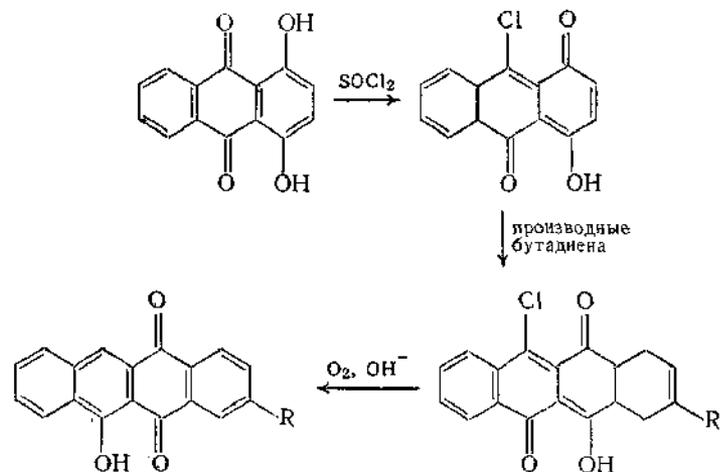
АНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Подобно азокрасителям, многие производные антрахинона являются дисперсными и активными красителями, причем преимущественно для синих и фиолетовых окрасок. Другими областями применения производных антрахинона являются протравные, кислотные и кислотно-протравные красители (см. т. V).

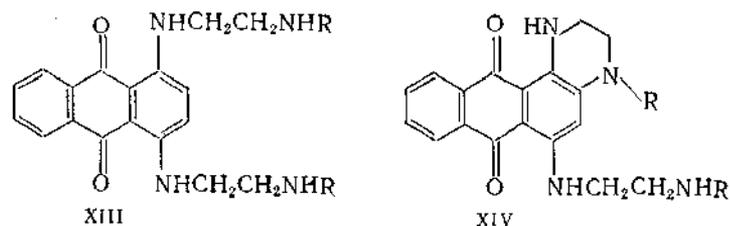
Хинизарин и 1,5-диоксиантрахинон продолжают быть наиболее важными промежуточными продуктами для получения производных amino- и aminoоксиантрахинонов. В Colour Index 1956 г. зарегистрировано 23 красителя, полученных из хинизарина, в настоящее время их значительно больше. Оксиантрахиноны как протравные красители, за исключением, может быть, Ализарина, уже устарели. Строение комплекса Ализарина было вновь проверено в 1940 г. и на основании тщательно проведенного элементарного анализа найдена молекулярная формула $\text{Ca}_3\text{Al}_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [54], однако при этом не были рассмотрены пространственные и другие факторы. Значительно позднее [55] «с помощью обычных аналитических методов, включая инфракрасную спектроскопию», получены данные, приводящие к строению комплекса (XII). Следует, однако, отметить, что для выяснения строения комплексов оксиантрахинонов с металлами, в том числе и Ализарина [56], требуется дальнейшее их исследование с привлечением современных физических методов. В отличие от металлсодержащих азокрасителей не было сделано попыток получения металлических комплексов оксиантрахинона с целью их использования в качестве красителей для шерсти и нейлона. Во всяком случае, ни один из них не поступал в продажу



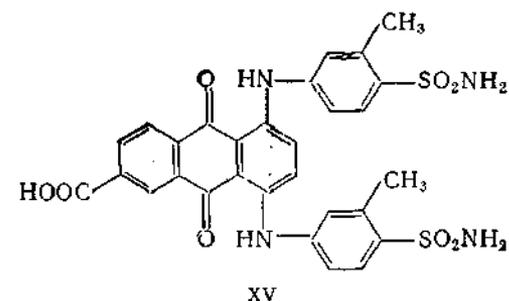
В одной из работ, посвященной исследованию реакции Бона—Шмидта [57], был выделен циклический биссерноокислый эфир 1,4,9,10-тетрагидроксиантрацена, подтверждающий механизм реакции окисления. Особое положение, которое занимают среди промежуточных продуктов хинизарин и лейкохинизарин, вызвало живой интерес к их строению и реакционной способности. Строение лейкохинизарина, предложенное Цаном и Охватом, было подтверждено с помощью ЯМР-спектров [58]. Винклер описал ряд весьма интересных реакций, проведенных с участием хинизарина [59]:



Реакция лейкохинизарина с этилендиамном и *N*-алкилэтилендиамнами приводит к двум типам соединений (XIII и XIV) [60]. Среди тринадцати Кислотных красителей синего цвета, размеры производства которых известны по данным США (1966 г.), семь представляют собой производные антрахинона; среди шести Кислотных зеленых красителей только один — антрахиноновый, но в количественном отношении это составляет почти третью часть от общего производства Кислотных зеленых красителей. Все они получены из 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислоты или 1-амино-2,4-дибромантрахинона, а также хинизарина или антрафуфина.



Синие и зеленые кислотные антрахиноновые красители все еще технически важны и по-прежнему являются предметом патентования, хотя в них представлены лишь слегка измененные производные хорошо известных структур, основой которых являются 1,4-диаминоантрахинон, 1-амино-4-оксиантрахинон и 1,5-диамино-4,8-диоксиантрахинон. Ниже на двух произвольно выбранных примерах показано, в каких направлениях ведется успешный поиск новых интересных красителей. Продукты конденсации 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислоты с аминопроводным гидрированным димером или тримером циклопентадиена окрашивают полиамидные волокна в прочный синий цвет [61]; красители типа (XV) дают «прочные выкраски зеленого цвета при крашении или печатании целлюлозных и полиамидных материалов» [62]:



АНТРАХИНОНОВЫЕ КУБОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Несмотря на появление Активных красителей, антрахиноновые кубовые красители сохранили свои позиции как прочные красители для хлопка и вискозы. Их использование в качестве пигментов ограничивается высокой стоимостью, однако недавно в патентах было указано, что это компенсируется их широким спектром окрасок и прочностными показателями, особенно при крашении в массе синтетических волокон и пластмасс. Успехи химии антрахиноновых кубовых красителей обсуждаются в т. V ХСК. Как данные о размерах производства, так и патентная литература показывают, что значение Индантрона, Виолантрона, карбазольных и пиридиновых производных антрахинона, полученных циклизацией продукта реакции 3-бромбензантрона и α -аминоантрахинона, не уменьшается. В многочисленных патентах предлагаются способы повышения выходов, в частности в производстве Индантрона. Имеющиеся работы по выяснению строения механизмов реакций также относятся к этим основным типам соединений. В ряде патентов СВА указывается, что введение карбоксильных, сульфо-

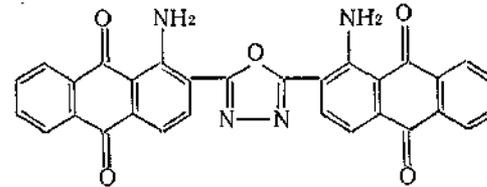
и сульфатных групп в большую молекулу улучшает их способность к кубованию [63]. Ниже приводятся некоторые сведения, касающиеся новых подходов к изучению ориентации и других вопросов химии слаборастворимых полициклических хинонов. Жесткие условия, при которых происходит образование Индантронов, Виолантронов, карбазолов, затрудняют исследование механизмов этих реакций. Бредли в своих обширных работах по Индантрону показал все трудности, возникающие при попытке проследить ход реакций по составу образующихся промежуточных и побочных продуктов [64]. Даже природа реагирующих частиц (радикал, ион, радикал-ион, ионная пара) не была достаточно четко установлена. С другой стороны, выделение чистых соединений и доказательство их идентичности требуют особой тщательности и применения новых методик, с помощью которых недавно, например, было показано, что ранее разработанный синтез линейного Индантрона не приводит к нужному продукту [65].

Циклизация по Шоллю с хлористым алюминием или серной кислотой, являющаяся одной из стадий в производстве кубовых красителей типа дибензпиренхинона и карбазола, использовалась также для подтверждения строения полициклических хинонов. Механизм этой важной реакции, в которой замыкание нового кольца проходит путем внутримолекулярного дегидрирования ароматических соединений, был недавно рассмотрен Балабаном и Неницеску [66]. Они обсудили собственные поправки к механизму этой реакции как обычного электрофильного замещения ароматического кольца при действии соответствующей сопряженной кислоты, предложенного ранее Бэддли. Они ссылаются также на Руinea и Пинка [67], которые на основании ЭПР-спектров утверждают: «Мало сомнений в том, что свободные радикалы этого типа (катион-радикалы) являются активными промежуточными частицами в реакциях образования новых колец ароматических углеводородов, катализируемых безводным хлористым алюминием». Таким образом, число возможных механизмов этой реакции резко возрастает и необходимо получение новых экспериментальных данных. Наличие двух пара-расположенных бензамидных групп в молекуле антримида облегчает циклизацию с образованием карбазола.

Другим аспектом развития реакции Шолля является повторение Виком работы Мига по димеризации 1-аминоантрахинона в плаве с хлористым алюминием и влажным пиридином, которая привела к практически интересным красителям и пигментам [68].

В т. II ХСК были описаны выпускаемые промышленностью красители, в которых одно или два антрахиноновых кольца обеспечивают способность к кубованию, а разнообразные окраски получают присоединением гетероциклических колец. К этой группе красителей может быть отнесен и Индантеновый красный F3B (CI Кубовый красный 31), строение которого было установлено в

соответствии с программой работ по химии производных антрахинона [69]:



Индантеновый красный F3B

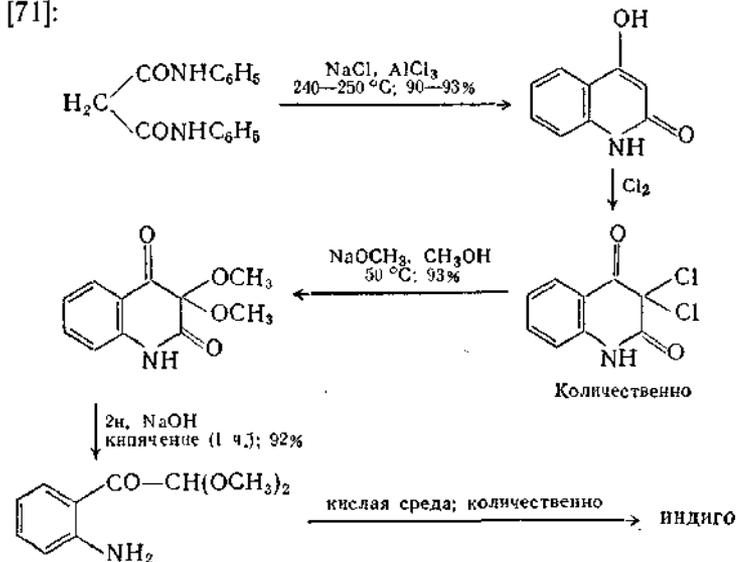
Впоследствии было найдено, что строение этого красителя описано в одной из публикаций 1958 г. [70].

ИНДИГОИДНЫЕ И ТИОИНДИГОИДНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Среди 33 кубовых красителей, выпускаемых промышленностью США, для которых публикуются размеры производства (1966 г.), лишь четыре являются тиоиндигоидами. Индигоидные красители отсутствуют, а остальные 29 являются производными антрахинона.

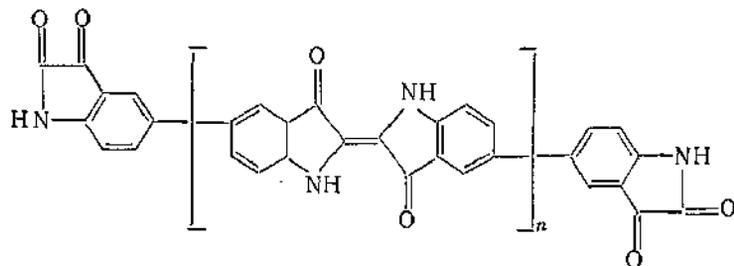
Данные по производству Индиго имеются только для Франции (41 т). Тетраброминдиго в виде индигозоля находит значительное применение в Индии. За исключением галогенированных производных Индиго и нескольких Тиоиндигоидов (красных, фиолетовых и коричневых, особенно для печати), промышленное значение Индигоидных красителей неуклонно падает.

Индиго было получено с очень высоким выходом и высокой степени чистоты из дианилида малоновой кислоты по следующей схеме [71]:



Довольно подробно была изучена *цис-транс*-изомеризация (включая стерические эффекты) индигоидных красителей; их электронные, ИК- и ЭПР-спектры, спектры флуоресценции, фотопроводимость и кристаллическое строение. Советскими и индийскими исследователями было синтезировано большое число индигоидов и изучены их спектральные свойства.

Тиоиндигоидные красители были получены осернением 1- и 2-ацетилнафталина [72]. Вероятно, особенно большим достижением в этой области является синтез полимерного индиго из 4,4'-бис-(карбоксиметиламино)дифенил-3,3'-дикарбоновой кислоты [73]:



Полимерное индиго

С 1950 г. появилось лишь 10 патентов, посвященных синтезу индигоидов, и ниже перечислены некоторые из них. Тиоиндигоиды, содержащие по крайней мере один триазиновый остаток, дают устойчивые к мокрым обработкам выкраски на целлюлозе [74]. Использование нитроарилсульфокислоты в качестве окислителя приводит к образованию тиоиндигоидов свободных от примесей [75]. Индиго и Тиоиндиго были введены в хорошо известные реакции хлорметилирования и образования пиридиновых и изотиуронных солей, которые используются как красители типа Алциана синего [76].

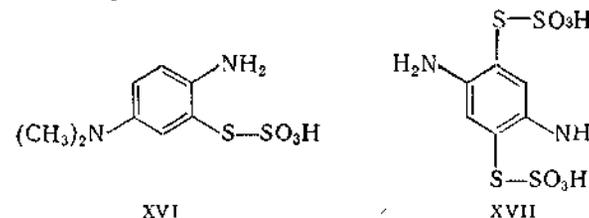
СЕРНИСТЫЕ КРАСИТЕЛИ

Сернистый черный производится по-прежнему в больших количествах. Кроме него на рынок поступают и другие сернистые красители, получаемые большей частью с помощью реакции осернения соответствующих промежуточных продуктов полисульфидом натрия. Сернистые красители составляют примерно 9% от общего количества полученных в США в 1966 г. красителей. Из этого количества примерно половина падает на производство сернистого черного. Согласно обзорам [77] в настоящее время в США (предположительно) большая часть выпускаемых целлюлозных волокон — как в виде 100%-ного целлюлозного волокна, так и в смеси с полиэфирными, полиамидными, акриловыми волокнами — окра-

шивается сернистыми красителями. Важным техническим достижением в производстве сернистых красителей является выпуск их в форме: а) дисперсий; б) стабильных, осветленных восстановленных растворов; в) несубстантивных производных тиосульфокислоты (С1 Растворимые сернистые красители). Это показано в новой классификации Colour Index.

В некоторых патентах предлагаются «активные сернистые красители в предварительно восстановленной жидкой форме», крашение которыми осуществляется легче, чем старыми сернистыми красителями. Кроме того, они дают более яркие тона и отличаются большой прочностью. Описан способ получения раствора полисульфида натрия «большой активности» [78].

Многие сернистые красители превращаются обработкой бисульфитом или сульфитом натрия в растворимые в воде тиосульфокислоты, которые практически не имеют сродства к хлопку и удобны при плюсовании. Обычные субстантивные лейкосоединения сернистых красителей образуются при обработке пропитанной ткани сульфидом натрия, и процесс крашения, как обычно, заканчивается окислением. Такими растворимыми сернистыми красителями являются Гидрозоль (CFM), Тионол М (ICI), Сульфозоль (IR) и Кайазоль (KYK), которые в практике крашения имеют теперь большее значение, чем старые сернистые красители [78a]. Арилтиосульфокислоты типа (XVI) хорошо известны как промежуточные продукты в синтезе Метиленового голубого и других триазиновых красителей. В 1903 г. Грин и Перкин [79] получили *n*-фенилендиамин-2,5-дитиосульфокислоту (XVII) обработкой *n*-фенилендиамина водными растворами тиосульфата и хромата натрия при комнатной температуре. Окисление смеси соединения (XVII) и моноамина приводит к получению красителей черного и коричневого цвета, которые ведут себя как сернистые красители, но имеют меньшее сродство к хлопку. Авторы сделали вывод, что эти вещества являются тиолами или тиосульфокислотами красителей типа Анилинового черного:



Дайколиты (Southern Dyestuff Co, Division of Martin-Marietta Corporation) представляют собой натриевые соли *S*-арилтиосульфокислот ($Ar-S-SO_3Na$). Они не обладают субстантивностью к целлюлозе, но субстантивны к полиамидным волокнам, шерсти и шелку при крашении из кислых растворов. Утверждают, что

прочность к мокрой обработке достигается очень быстрым химическим превращением на волокне растворимого в воде красителя в нерастворимый гидрофобный краситель. Одной из стадий приготовления Дайколита является диазотирование первичного ароматического амина, содержащего тиосульфатную группу (например, $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{—S—SO}_3\text{Na}$) и сочетание с компонентой, не содержащей водорастворимых групп, например β -нафтолом, 1-фенил-3-метил-5-пиразолоном.

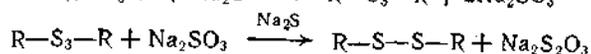
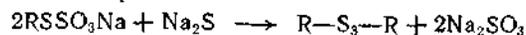
Обычный процесс крашения сернистыми красителями неприменим для Дайколитов. Фиксация Дайколитов в виде полисульфидов требует специальных условий, и наиболее подходящим реагентом является тетрасульфид натрия [79а]. Обширная литература по разрыву S—S-связи нуклеофилами [80] показывает, что трудности в подборе оптимальных условий для фиксации арилтиосульфатов в процессе крашения объясняются необходимостью получения симметричного полисульфида красителя с максимальным выходом.

В отличие от сернистых красителей, полученных осернением, «азодисульфидные красители» имеют определенное строение, так как они образуются при сочетании диазотированного дисульфида, например 4,4'-диаминодифенилдисульфида с двумя молекулами азосоставляющей. Можно конденсировать хлористый цианур с аминоазобензолом и затем две молекулы полученного продукта с одной молекулой 4,4'-диаминодифенилсульфида. Эти красители могут быть использованы вместе с сернистыми с применением специальных методов крашения [81].

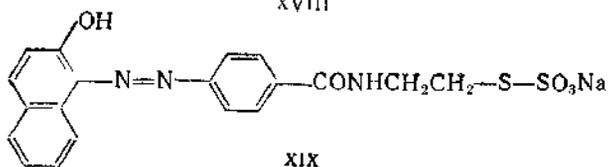
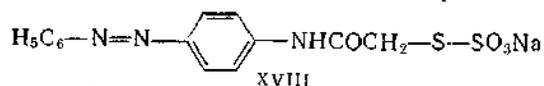
В 1874 г. Бунте получил натриевые соли S-алкилтиосульфатов (соли Бунте) взаимодействием тиосульфата натрия с галогеналкилами:



Соли Бунте могут быть переведены в дисульфиды [82] обработкой сульфидом натрия:

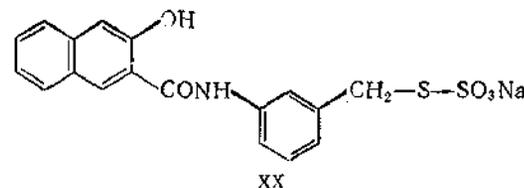


Миллигэн и Свэн [83] описали получение азокрасителей типа (XVIII) и (XIX); некоторые из них неожиданно оказались хорошими красителями для шерсти, особенно по прочности к стирке:



При крашении в определенных условиях они подвергаются частичному разложению, при этом часть красителя ковалентно присоединяется к шерсти, другая же превращается в симметричный дисульфид. Именно таким образом окрашивает шерсть краситель Прочный бирюзово-синий SW для шерсти, который является продуктом конденсации трисульфонилхлорида фталоцианина меди с аминоктилтиосульфатом; он используется также для печати на найлоне с применением тиомочевины, тиодиаэтиленгликоля и сульфата аммония и дает очень светопрочные выкраски [84].

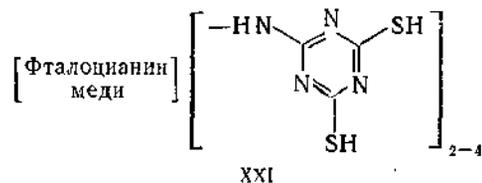
При обработке на волокне красителя, который не содержит кроме $\text{AgCH}_2\text{—S—SO}_3\text{Na}$ других групп, сообщающих растворимость в воде, и имеет сродство к хлопку, раствором сульфида натрия при комнатной температуре в качестве продуктов поликонденсации образуются нерастворимые в воде дисульфиды. Полученные таким образом выкраски обладают хорошей прочностью к мокрым обработкам. Алифатические дисульфидные группы, полученные поликонденсацией, не затрагиваются при обработке водным раствором сульфида натрия в отличие от ароматических дисульфидных групп обычных сернистых красителей. Красители этого типа получены [84]: а) диазотированием солей Бунте, содержащих ароматическую аминогруппу, и последующим сочетанием с соответствующей азосоставляющей; б) сочетанием диазониевых солей с соединениями, подобными (XX), содержащими тиосульфатную группу; в) реакцией аминов, содержащих тиосульфатную группу (например, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{—S—SO}_3\text{Na}$), с красителями, содержащими активные атомы галогена (SO_2Cl ; COCl). Желательно вводить две группы ($\text{SO}_2\text{NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—S—SO}_3\text{Na}$) в соответствующие положения молекулы красителя, так как необходимо осуществить поликонденсацию красителя на целлюлозе, чтобы получить нерастворимые, прочные к стирке окраски.



Этим последним методом получены Интион ярко-синий 15G и другие синие и зеленые красители. Процесс крашения Интионовыми красителями проще, чем крашение обычными сернистыми красителями, содержащими тиольные или дисульфидные группы.

В патенте ICI [85] описывается синтез фталоцианиновых красителей, содержащих тиосульфатные группы, обработкой полихлорметилфталоцианина тиосульфатом аммония или щелочного металла в горячем диметилсульфоксиде.

Хайама [86] описал сернистые красители («красители Хайамы»), в которых краситель, содержащий первичную аминогруппу, конденсируется с одной молекулой хлористого цианура, а оставшиеся два атома хлора превращены в тиольные группы. Например, зеленые красители строения (XXI) были получены из фталоцианина меди; красители обладают зеленовато-синим, сине-зеленым или зеленым цветом в зависимости от числа введенных в Фталоцианины групп (2, 3 или 4). Синтезированы также сернистые красители, содержащие группу $\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SCN}$. Они обладают сильным свойством к винилону и найлону, так же как к хлопку и вискозе, и дают чистые тона в отличие от обычных сернистых красителей. Красители Хайамы начали выпускаться в 1959 г., однако они не упоминаются в Colour Index.

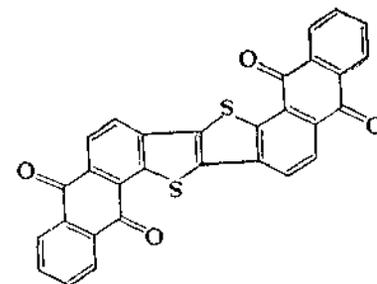


Сложность реакции осернения, аморфный и полимерный характер сернистых красителей удерживали химиков-органиков от попыток изучения их химического строения. За исключением доказательства наличия таких групп, как тиольная, сульфидная, дисульфидная, полисульфидная, сульфоксидная и тиантреновая, мы не знаем полностью строения ни одного сернистого красителя. Все еще верно утверждение, сделанное Вейнбергом в 1930 г. и цитируемое Строузом [87]: «Строение Сернистого черного, получаемого из динитрофенола, еще неизвестно, и все, что можно сказать — это то, что формулы, опубликованные в статьях и патентах, неправильны. В них не учтен тот важный факт, что при образовании красителя три молекулы динитрофенола отщепляют только одну молекулу аммиака. Это свидетельствует о том, что остов красителя, вероятно, содержит три бензольных кольца».

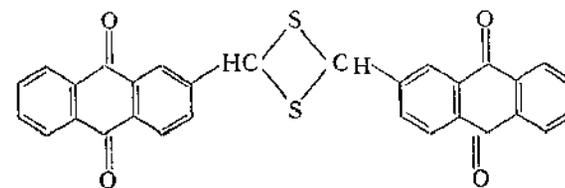
Последняя значительная статья по строению сернистых красителей появилась в 1948 г. [88]; в ней предложено строение составных частей Имедиалевого желтого GG и Имедиалевого оранжевого C; были синтезированы также красители со свойствами, подобными свойствам Имедиалевого чисто-синего и Индокарбона CL, которые, однако, имели более или менее определенное строение. При установлении строения красителей, содержащих тиантреновые кольца или их оксиды, необходимо помнить об их конформационной гибкости [89] и связанной с ней высокой субстантивностью красителей.

Возможно, что применение хроматографической техники для выделения, в сочетании с ЯМР-, масс-спектроскопией и другими

физическими методами изучения строения позволит достичь успеха хотя бы для сравнительно простых сернистых красителей. Примером затруднений, возникающих при структурных исследованиях, может служить Цибанон оранжевый R [90]. Химические доказательства [91] приводят к структуре (XXII), которая не подтверждается масс-спектром красителя так же, как ЯМР- и масс-спектрами продуктов восстановительного метилирования и ацетилирования. Формула (XXIII) согласуется с масс- и ЯМР-спектрами, однако, не согласуется с цветностью и другими свойствами [92]. Этот краситель ныне устарел, однако, долгое время представлял интерес как краситель для исследования фотохимического разложения целлюлозы в присутствии хиноидных красителей.



XXII



XXIII

Хотя успехи в установлении строения сернистых красителей и невелики, была проведена большая исследовательская работа по синтезу и изучению соединений типа феноксатина и тиантрена, которые присутствуют или предполагаются в структурах сернистых красителей [93]. Эти работы послужили основой для расширения исследований Цервека по ступенчатому синтезу сернистых красителей определенного строения.

Центральной темой, обсужденной на Втором симпозиуме по органическим серусодержащим соединениям в 1966 г., являлась структура реакционноспособных промежуточных продуктов для серусодержащих соединений [94]. На этом симпозиуме, конечно, не упоминались сернистые красители, однако для решения ряда проблем (например, для установления строения сернистых красителей

и определения причин прогрессирующего разложения некоторых из них при хранении или на волокне, изучения взаимодействий красителя с волокном) интересны статьи, посвященные характеристике серусодержащих соединений и промежуточных продуктов (Е. С. Коойман), поведению меркаптанов и дисульфидов в свободнорадикальных и фотохимических реакциях, а также реакций, протекающих под действием радиации высокой энергии (С. Г. Коен), образованию катионов и катион-радикалов из ароматических сульфидов и сульфоксидов (Н. Я. Шайн), синтезу и свойствам тиокарбонильных соединений (Р. Майер), а также окислительно-восстановительным свойствам (Р. Е. Дэвис). Механизмы реакций серусодержащих соединений обсуждаются в монографии [80], однако сернистые красители в ней не упоминаются.

ТЕХНОЛОГИЯ КРАШЕНИЯ И ПЕЧАТАНИЯ

Методы применения красителей для крашения и печати подверглись усовершенствованию с учетом требований, возникающих при использовании новых синтетических волокон и их смесей с натуральными волокнами, новых классов красителей и непрерывных методов крашения с целью снижения стоимости (см. Глену и Нейфанг, т. IV). При большом масштабе производства и непрерывном процессе крашения работа колориста по получению необходимого по стандарту цвета значительно облегчена автоматикой [95]. Как для непрерывного, так и периодического процессов легко можно определить необходимые красители и их точное соотношение с помощью программно-вычислительных устройств. Появилось множество статей, в которых описываются успехи по использованию автоматки и ЭВМ для получения определенного оттенка [96]. Среди подобного рода систем следует упомянуть COMIC (Colorant Mixture Computer) [97] и IMP (Instrumental Match Prediction, ICI).

Ограниченность водных ресурсов, проблемы сточных вод, эффективность растворителей при удалении жиров и смол, а также для увеличения поглощающей способности тканей, значительное преимущество органических растворителей в сравнении с водой при крашении дисперсными красителями и красителями некоторых других классов — все это привело к разработке новых процессов крашения в неводных средах. В процессе Varasol фирмы ICI в качестве растворителя для крашения нейлона и полиэфирного волокна используется трихлорэтилен. Процесс Irga-solvent фирмы Geigy используется для крашения волокон нейлона [97].

В настоящее время разработаны непрерывные процессы крашения нейлоновых, полиэфирных и акриловых ковров с использованием в качестве растворителя 1,1,1-трихлорэтана и растворимых

производных известных дисперсных, кислотных и основных красителей [976]. Разрабатываются также процессы крашения без использования как воды, так и органических растворителей.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КРАШЕНИЯ

Успехи в развитии технологии крашения и печатания опираются на достижения в области физической химии процессов крашения и печати, благодаря обширным работам, проведенным в последние годы, главным образом, в исследовательских отделах крупных поставщиков красителей. В то же время становится ясно, что одна единая теория процесса крашения не в состоянии охватить целлюлозные, протенновые, полиамидные, полиэфирные и другие волокна, красители различных структурных типов и различные условия их использования.

Современные работы в области физической химии процессов крашения подтвердили необходимость применения более точных экспериментальных методов и тщательной математической обработки результатов (см. Дерюволла, т. VII). Для изучения состояния красителя в красильной ванне и влияния добавок в ванну на процесс крашения широко используются колориметрические, спектроскопические и полярографические методы исследования. Изучение состояния красителя в волокне привлекло меньше внимания исследователей, чем другие проблемы процесса крашения, и сделано лишь несколько попыток непосредственной количественной его оценки. В большинстве опубликованных работ по кинетике крашения использовались процессы с длительным периодом крашения, и еще очень мало сведений по крашению с коротким периодом. Теоретически и экспериментально исследованы явления, происходящие в волокне, погруженном в красильную ванну; предложены различные методы преодоления влияния снижения концентрации красителя в красильной ванне в течение процесса крашения и изменения коэффициента диффузии красителя в волокне. Были использованы микроденситометрические методы для получения контуров проникновения красителя в пленку субстрата.

В области термодинамики крашения сделаны попытки определить активность красителя в субстрате. Имеются попытки применения зависимости между ориентацией функциональных групп в растворенной молекуле и формой изотерм адсорбции для изучения механизма крашения. При крашении активными красителями появился ряд новых и сложных проблем вследствие одновременного протекания нескольких реакций.

Взаимодействие краситель — волокно определяется силами различного характера, и сейчас получены дополнительные доказательства наличия гидрофобных связей. Как было показано, масса,

химическое строение и геометрия молекулы красителя играют важную роль как в кинетике крашения, так и в субстантивности к текстильным волокнам.

ПИГМЕНТЫ

В 1950 г. фталоцианины, азидные и антрахиноновые кубовые красители представляли три основных типа органических пигментов. Все три группы продолжают применяться, теперь число их даже возросло. При этом особое внимание обращается на усовершенствование метода получения и превращения в соответствующую физическую форму. Так, некоторые из Хромофталеи (Хромофталы, СІВА) являются дисазосоединениями, получаемыми, например, реакцией одной молекулы бензидина с двумя молекулами хлорангидрида карбоновой кислоты моноазокрасителя из диазотированного хлортолуидина и 2-окси-3-нафтоиной кислоты.

Соответствующим замещением как в азо-, так и в диазосоставляющей можно получить большой ассортимент пигментов, по прочности мало уступающих фталоцианинам. Несмотря на исключительные свойства фталоцианинов как пигментов, они ограничены синими и зелеными цветами. Вследствие того, что применение пигментов возросло в связи с крашением в массе синтетических волокон и пластмасс, а также для других целей, включая крашение и печатание текстильных тканей, резко увеличился объем исследований по синтезу новых пигментов (см. Лемуар, т. V) [98]. Ощущается очень большая потребность в пигментах с высокой светопрочностью. Для специальных целей, таких, как окраска полиэтилена и полипропилена, требуются пигменты с высокой термостойкостью (~300 °С). Цена, естественно, всегда принимается во внимание и она ограничивает использование пигментов из перилентетракарбоновой кислоты и аналогичных продуктов. Поэтому ярко-желтые пигменты с низкой стоимостью и удовлетворительными прочностными свойствами по-прежнему остаются дефицитными.

Производное диоксазина Пигмент прочно-фиолетовый R, основание, упоминался в т. II этой серии (стр. 901) в качестве промежуточного продукта при синтезе прямого красителя для хлопка — Сириус супра-синего FFRL, однако ничего не было сказано о его значении как пигмента (СІ Пигмент фиолетовый 23, СІ 51319); в настоящее время диоксазины образуют весьма важную группу пигментов.

Наибольшим успехом является разработка в 1958 г. метода получения хинакридонов, дополняющих синие и зеленые Фталоцианины от оранжевой до фиолетовой области спектра. Хинакридон был описан в 1935 г. Либерманном, однако его выдающиеся свойства как пигмента были обнаружены лишь спустя более 20 лет химиками фирмы Du Pont, которые выделили три кристаллические

формы и превратили их в пигменты желтовато-красного, синевато-красного и фиолетового цветов. Нерастворимость и высокая стабильность небольшой молекулы хинакридона является следствием наличия в твердом состоянии межмолекулярных водородных связей. Замещенные хинакридоны и различные аспекты производства пигментов из незамещенного хинакридона являются предметом многих патентов.

Учитывая доступность и высокую реакционную способность 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона, делали попытки использовать его для синтеза красителей (см. СІ Кубовый желтый 27; СІ 56080), однако без большого успеха, хотя это привело к получению новых интересных гетероциклических хиноидных хромофорных систем (см. Тилак, т. V). Полученные совсем недавно в процессе этих работ некоторые фталоилпирроколины оказались яркими пигментами с отличными прочностными свойствами и, возможно, будут включены в группу Хромофталеи СІВА.

Другими важными группами пигментов являются азометины из о-оксиальдегидов, изондолинона, а также флуорубины. Флуорубин был открыт даже раньше, чем хинакридон (Гинсберг и Шванте, 1903 г.), однако значение его как пигмента было установлено лишь в 1959 г.

ПИЩЕВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Приведенное в т. I (стр. 354) утверждение, что «следует вообще рассмотреть, не будет ли безопаснее и значительно практичнее использовать для окраски пищевых продуктов природные красящие вещества, присутствующие в съедобных растительных материалах», нашло полное подтверждение во все уменьшающемся числе синтетических красящих веществ, разрешенных для употребления в пищу после подробного изучения хронической токсичности [99]. В США, где имеются, очевидно, наиболее рациональные и тщательно разработанные методики испытания и допущения примесей в пищевых продуктах, в списке, одобренном в 1952 г., было 18 красителей. Только 8 из них осталось в последнем списке, утвержденном в феврале 1969 г. (см. таблицу); девятый краситель — Пунцовый SX (СІ 147000; FD и С Красный 4) разрешен лишь при получении вишневых ликеров и лекарств непродолжительного хранения. Цитрусовый красный 2 применяется лишь для окраски созревших апельсинов, а Оранжевый В (азокраситель: нафтионовая кислота → этиловый эфир 1-п-сульфобензил-5-пиразолон-3-карбоновой кислоты) — для окраски оболочек сосисок и других поверхностей. Ниже приведены также Пищевые красители, разрешенные в Англии и Европейским экономическим комитетом (ЕЭК). Объединенный Комитет экспертов по пищевым добавкам FAO/WHO оставил в списке категории А пригодных к

употреблению в пищу лишь три красителя (Амарант, Сунсетовый желтый FCF и Тартразин). Ежедневная допустимая доза для человека составляет 0—7,5 мг на 1 кг веса.

Синтетические красители, допущенные к употреблению в пищу*

Торговое название	Название по СИ пищевого красителя	Номер по СИ	США	ЕЭК	Англия
Сунсетовый желтый	Желтый 3	15985	+	+	+
Тартразин	Желтый 4	19140	+	+	+
Амарант	Красный 9	16185	+	+	+
Эритрозин	Красный 14	45430	+	(+)	+
Фиолетовый 5BN для шерсти	Фиолетовый 2	42640	+	—	—
Ярко-синий FCF	Синий 2	42090	+	—	—
Индигокармин	Синий 1	73015	+	+	+
Прочный зеленый FCF	Зеленый 3	42053	+	+	+
Пунцовый 4R	Красный 7	16255	—	+	+
Красный FB	Красный 13	14780	—	—	+
Прочный красный E	Красный 4	16045	—	—	+
Алый GN	—	14815	—	+	—
Пунцовый 6R	Красный 8	16290	—	+	—
Оранжевый GGN	Оранжевый 2	15980	—	+	—
Оранжевый G	Оранжевый 4	16230	—	—	+
Оранжевый RN	Оранжевый 1	15970	—	—	+
Масляный желтый XP	Желтый 12	12740	—	—	+
Масляный желтый GG	Оранжевый 3	11920	—	—	+
Желтый 2G	Желтый 5	18965	—	—	+
Кислотный желтый G	Желтый 2	13015	—	+	—
Хризоин S	Желтый 8	14270	—	+	—
Хинолиновый желтый	Желтый 13	47005	—	(+)	—
Зеленый S	Зеленый 4	44090	—	+	+
Индантроновый синий RS	Синий 4	69800	—	+	—
Патентованный синий V	Синий 5	42051	—	+	—
Фиолетовый BNP	Фиолетовый 3	42580	—	—	+
Коричневый FK	Коричневый 1	—	—	—	+
Шоколадный коричневый FB	Коричневый 2	—	—	—	+
Шоколадный коричневый HT	Коричневый 3	20285	—	—	+
Черный PN	Черный 1	28440	—	+	+
Черный 7984	—	—	—	+	+

* + разрешен; (+) временно разрешен. Данные по Англии и ЕЭК были взяты из кн.: R. G. Todd и др., *Extra Pharmacopoeia: Martindale*, 25 изд., Pharm. Press, London, 1967. Список США был любезно предоставлен доктором М. Доляским, отдел красящих веществ и косметики, U. S. Food, and Drug Administration. В списке красителей, разрешенных Министерством здравоохранения СССР для окраски пищевых продуктов, насчитывается всего два — Индигокармин и Тартразин. — Прим. ред.

СИ Пищевой оранжевый 4,1 и 3, желтый 12 и 8, а также коричневый 3 получены из диазо- или азокомпонент, не содержащих сульфогрупп. Следовательно, при их восстановлении в организме образуются несulfированные ароматические амины, трудно удаляющиеся вследствие растворимости в жирах. Для того чтобы азокрасители могли быть использованы в качестве пищевых, они

должны содержать сульфогруппы, желательнее как в диазо-, так и в азосоставляющих.

Всеобщий и полный запрет на применение синтетических красителей в пищевых продуктах вполне себя оправдал бы в Индии и других странах, где большие группы населения страдают от недоедания и где невозможно контролировать чистоту и количество красителей, а также условия, в которых они используются. Одно из лекарств, окраска которого должна быть запрещена, — это натриевая или кальциевая соль *l*-аминосалициловой кислоты, так как ее принимают большими дозами (около 12 г в день в течение года или более при туберкулезе).

Маннел и его сотрудники в Канаде опубликовали новые данные по хронической токсичности некоторых красящих веществ [100]*.

Учитывая, что «каротиноиды... всегда присутствовали в большом количестве в диете человека и это является, очевидно, значительно более убедительной демонстрацией их безвредности, чем тесты на токсичность пигментов, проведенные на нескольких поколениях небольших лабораторных животных», Айслер разработал промышленный синтез нескольких каротиноидов, пригодных в качестве пищевых красителей, а также дал специальные рекомендации для преодоления их липофильного характера и плохой растворимости [101].

Введение нитрильных групп в молекулы каротиноидов приводит к сильному батохромному сдвигу, и они были предложены в качестве пищевых красителей и пигментов красноватого и синеватого цвета [102]. Однако такое замещение лишает их основного преимущества, собственного каротиноидов. Более рациональным подходом к созданию нетоксичных пищевых красящих веществ является синтез с помощью метода Робинсона [103] Антоцианидинов и Антоцианинов, стабильность которых увеличена введением вместо водородного атома в положении 3 алкильной, алкокси- или феноксигрупп [104].

КРАСИТЕЛИ В БИОЛОГИИ

Классическая работа Эрлиха по селективному окрашиванию нервных клеток Метиленовым голубым и о парализующем действии некоторых красителей на специфические микроорганизмы привела к их использованию в качестве антибактериальных и химиотерапевтических агентов [105], а также более широкому применению в гистологии. Использованию красителей в биологии и методам окраски посвящено несколько книг. Однако связь между химическим строением красителей и их гистологическим поведением в широких пределах изучена еще мало (см. Гурр и Юнни, т. VII).

* Исследование токсичности красителей систематически проводится в СССР (см. Н. В. Лазарев, «Вредные вещества в промышленности», т. I, Изд. «Химия», 1962. — Прим. ред.).

Одно из направлений использования красителей — окраска человеческих волос. Хна и экстракты растений, содержащих пирогаллол или дубильные вещества, используются для этой цели с доисторических времен до наших дней. В т. II ХСК упоминалось (стр. 1366), что *п*-фенилендиамин, несмотря на склонность вызывать дерматиты, широко используется для окраски волос; кратко были рассмотрены также реакции, происходящие на волосах при применении его вместе с перекисью водорода и резорцином или пирокатехином. Совсем недавно стали вполне доступными продукты для прямого крашения волос, не имеющие раздражающего или токсического действия на кожу. Современные направления синтеза красителей для волос и химии процессов крашения обсуждаются Корбеттом в т. V.

КРАСИТЕЛИ В ФОТОГРАФИИ

Цианиновым красителям посвящено, вероятно, больше патентов и публикаций, чем любой другой группе синтетических красителей (см. Фикен, т. IV). Это объясняется быстро растущей потребностью в пленках и пластинках для черно-белой и цветной фотографии, расширением кинопромышленности, необходимостью sensibilizировать светочувствительные материалы для научных, технических и оборонных целей, а также возможностью использования цианинов в лазерах и в других новых приборах. В 1964 г. появилась фундаментальная книга по цианиновым красителям [106], которая является бесценным источником для поиска литературы и для глубокого изучения специалистами, однако в ней трудно «из-за деревьев увидеть лес». Значительно более короткий обзор Фиккена вносит порядок в эту исключительно сложную область на пользу химии-органику. В нем обсуждаются методы синтеза и механизмы реакций для каждого типа структур, включая красители родственные цианиновым. Наконец, рассмотрены стереохимия, свойства и области применения цианиновых красителей.

Цветообразующие компоненты в фотографии были включены в гл. «Различные красители» в т. II ХСК. Бейли и Вильямс опубликовали в т. IV значительно более полный обзор по химии получения цветного изображения на бумаге и пленках при окислительном сочетании, а также о цветных проявителях и веществах, способных сочетаться.

КРАСИТЕЛИ В ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

По инициативе швейцарских химиков в 1960 г. был впервые организован Международный симпозиум по красителям. Иллюстрацией интереса химиков, работающих в области красителей, к фун-

даментальным наукам может служить программа II Международного симпозиума по красителям (1964 г.). Темы докладов и выступлений имели общее название «Оптически возбужденные органические системы». Они охватили различные методы расчета π -электронных систем и их связи с длиной волны, интенсивностью и структурой полос поглощения (см. Мейсон, гл. XLVI этого тома), а также флуоресценции и фосфоресценции; исследования возбужденного состояния частиц с помощью флеш-фотолиза; вариации оттенков и прочностных свойств красителей на различных субстратах; полупроводимость и фотопроводимость; фототропию; современные представления об оптической сенсibilизации; старение волокон под действием антрахиновых красителей; новые хромофорные системы.

Действие света на красители и окрашенные волокна рассматривалось в т. II ХСК; однако основные знания по фотохимии красителей (см. Майер, IV т.) стали необходимыми для интерпретации имеющихся данных, для проведения попыток корреляции строения красителей и их физического состояния на субстратах с выцветанием и для проведения целенаправленного синтеза светочувствительных красителей.

Лишь в нескольких случаях удалось выделить и охарактеризовать продукты выцветания красителей, полученные при действии солнца. Десай и Вайдна выделили *n*-диметиламинобензофенон из Малахитового зеленого и кетон Михлера из Кристаллического фиолетового [108]. Мак-Коун и Уотерс [109] применили ЭПР-спектры для изучения механизма окисления фталейновых красителей. Они показали, что при окислении последних щелочным раствором перекиси водорода в кювете (ячейке) ЭПР-спектрометра наблюдаются спектры замещенных радикалов *n*-бензсемихинона, указывающие на то, что окисление происходит под действием HO_2^- с последующей перегруппировкой Дакина, в результате чего отщепляется одно бензольное кольцо в виде гидрохинона с одновременным образованием замещенного бензофенона. Как метод изучения свободных радикалов (частиц, содержащих один или более неспаренных электронов) ЭПР используется при исследовании многих превращений красителей, проходящих, например, при действии света и окислительных и восстановительных агентов на красители и окрашенные волокна, для изучения механизмов реакции при синтезе красителей, стабильности циклических систем, имеющих или предполагаемых в молекулах красителей [110]. Азо-, тиоиндигоидные и трифенилметановые и другие органические красители рассмотрены в обзоре, посвященном фототропии [111] (или фотохромизму). Фотохромные соединения (гетероциклические спираны) использованы National Cash Register Co в процессах получения микроизображений для резкого уменьшения площадей, занимаемых документами большого объема; впервые оно было осуществлено

на 35-миллиметровой микроплёнке; это может обеспечить решение проблем, связанных с сохранением и получением информации.

В последние годы довольно широко изучалась электрическая проводимость твердых органических соединений, вероятно, частично из-за ее возможной связи с переносом энергии в биологических системах с нормальными и патологическими процессами в живых клетках. Многие из красителей представляют интерес в качестве полупроводников и фотопроводников благодаря тому, что их молекулы обладают π -электронами, которые могут легко возбуждаться и затем мигрировать от одной молекулы к другой в кристалле. В авторитетной книге по органическим полупроводникам [112] Гутман и Лайонс посвятили органическим красителям специальный раздел, однако фталоцианины рассмотрены отдельно вследствие обширных работ, проведенных с ними в форме монокристаллов. Утверждение, что «красители в основном являются аморфными», и отнесение Цианантраона, Индантраона и Индантренового черного к Катионным красителям в таблице с данными о свойствах 111 органических красителей, иллюстрирует разрыв, существующий между химиками, синтезирующими красители и физиками, их применяющими.

Использование отдельной группы синтетических красителей в областях далеких друг от друга рассмотрено на примере фталоцианинов (см. гл. Бутса в т. V и в монографии Мозера и Томаса, стр. 379) [113]. Ниже приведены некоторые области применения фталоцианинов: для удаления следов металлов добавлением не содержащего металл фталоцианина (противонагарная присадка к топливу); новая кристаллическая форма (X-форма) не содержащего металл фталоцианина — в качестве фотопроводящего материала в электрофотографии [114]; фталоцианин никеля — как катализатор окисления; получение радиоизотопов с высокоспецифичной активностью и коротким полупериодом распада путем нейтронного облучения фталоцианина кобальта и других металлов в процессе Сциларда — Чалмерса.

Фталоцианины получили наибольшее применение для проведения исследовательских работ благодаря тому, что из основного фталоцианинового ядра легко могут быть синтезированы сотни соединений, а также потому, что эти органические соединения являются лигандами для металлов всех групп периодической таблицы.

Был создан [115] жидкостной лазер, способный давать зеленый, желтый, оранжевый и красный луч. Цвет луча можно легко изменить путем заполнения жидкостного лазера раствором другого красителя. Впервые было отмечено, что лазер на растворе хлоралюминийфталоцианина может давать импульсы в широком диапазоне волновых чисел. Последний зависит от концентрации краси-

теля, длины кюветы и условий изменения ее толщины. Позднее [117] сообщалось, что эффективное сужение спектра и непрерывное изменение длины волны в пределах, сравниваемых с получаемыми в обычных лазерах, было осуществлено в лазерах на красителях с помощью дифракционных решеток в качестве рефлекторов в кювете. Этот эффект был продемонстрирован на ксантеновых и карбоцианиновых красителях; могут быть использованы также твердые растворы красителей в полиметилметакрилате. При испытании других родственных красителей можно ожидать, что весь интервал длин волн в области от 347 нм (вторая гармоника рубина) до 1000 нм удастся заполнить с помощью этой техники [117].

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ОТБЕЛИВАЮЩИЕ АГЕНТЫ

В 1929 г. Крайз [118] отметил, что эскулин — 6-глюкозид эскулетина (6,7-диоксикумарина) — осветляет различные изделия из хлопка, компенсируя желтоватый оттенок, появляющийся после отбеливания. В 1940 г. Вендт [119] открыл отбеливающие свойства 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты; соединения подобные (VIII) составляют в основном те группы продуктов, которые используются в настоящее время. Однако в качестве отбеливателей, особенно для синтетических волокон, в сотнях патентов заявлены производные кумарина, бензтиазола, бензоксазола, бензимидазола, пиразолина и др. (см. Голд, т. V). В течение последних 20 лет наблюдается поразительный рост потребления оптических отбеливающих агентов; производство которых в США достигло в 1966 г. 10,5 тыс. т (всего синтетических красителей 99 тыс. т).

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И АНАЛИЗ КРАСИТЕЛЕЙ

В литературе по красителям отсутствует книга, в которой были бы исчерпывающе изложены данные по качественному и количественному анализу красителей — как индивидуальных соединений, так и на субстратах. Наиболее полной является брошюра [120]. Появился ряд интересных и полезных статей, но большинство из них посвящено отдельным узким вопросам [121]. Исключением является статья [122] по идентификации пигментов, в которой описывается их разделение с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) и приводятся ИК-спектры 96 органических пигментов. В т. II ХСК приведен краткий обзор по хроматографии красителей. За этот период в основном получила развитие ТСХ, широко используемая при работе с натуральными продуктами и вообще в органической химии. Появились специальные книги по ТСХ, и каждая из них содержит краткий раздел или главу по красителям [123]. Ретти и

Хайнес [124] описали ТСХ красителей со всеми экспериментальными подробностями и обсудили возможность использования этого метода для качественного и количественного определения красителей.

ПРИМЕНЕНИЕ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Благодаря общему прогрессу органической химии определение строения красителей, выпускаемых промышленностью, стало проще и в большинстве случаев требует значительно меньшей затраты

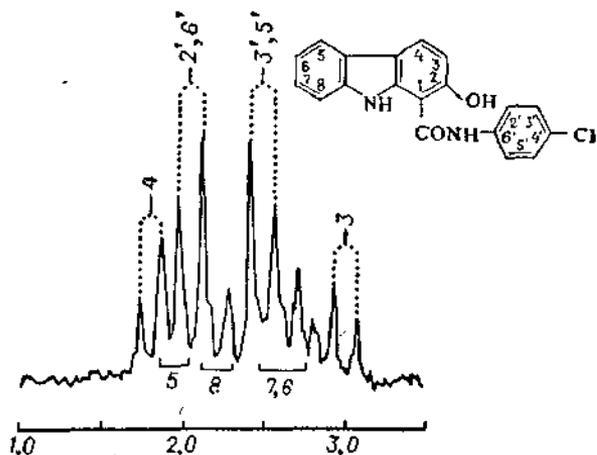
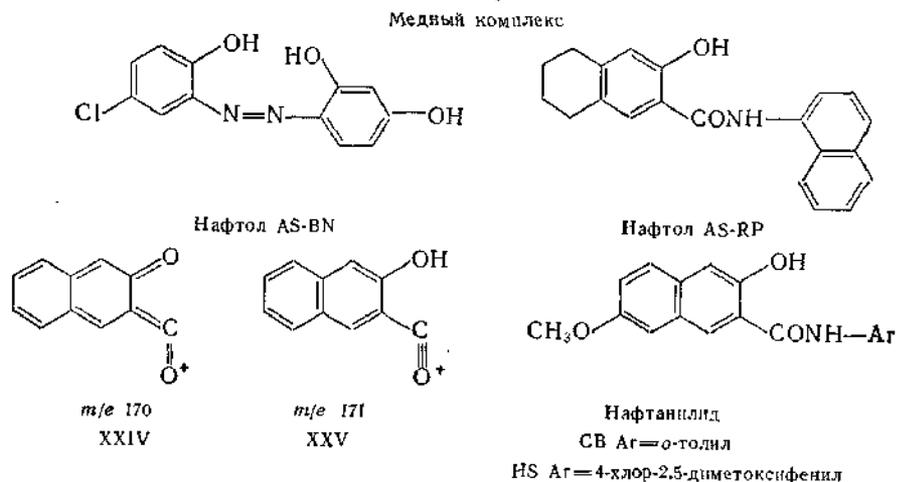


Рис. 1. ЯМР-спектр Нафтола AS-LB в диметилсульфоксиде.

времени, чем, например, в 1950 г. Первой ступенью при определении строения красителей, естественно, является его выделение в виде чистого индивидуального вещества, если возможно, в форме кристаллов. Затем в дополнение к обычным химическим методам или вместо них могут быть использованы ИК-, ЯМР- и масс-спектрометрия. Судя по опубликованным работам, возможности ЯМР-спектроскопии далеко еще не исчерпаны не только для установления химического строения синтетических красителей, но также при исследовании стерических эффектов, определении последовательности стадий реакций и изучении взаимодействия краситель — волокно. Примером (см. гл. XLVIII) решения задачи с помощью этого метода, может служить установление строения Нафтола AS-LB (CI Азоидная составляющая 15, CI 37 600), являющегося *n*-хлоранилидом 2-оксикарбазол-1-карбоновой кислоты, а вовсе не 2-оксикарбазол-3-карбоновой кислоты (рис. 1, химические сдвиги

приводятся в т-шкале). Как видно из рис. 2 и 3, в которых приведены ЯМР-спектры чистой 2-оксикарбазол-3-карбоновой кислоты и смеси двух кислот, последняя содержит 50% каждой из них.



Были изучены масс- и ЯМР-спектры азосодержащих составляющих, в результате было найдено, что Нафтол AS-BN (CI Азоидная составляющая 43) и Нафтол RP (CI Азоидная составляющая 39) имеют указанное для них строение. Первый был деметаллирован с помощью этилендиаминтетрауксусной кислоты и изучался в виде триметилового эфира. Нафтол AS-BN является первой промышленной азосодержащей, выпущенной в виде медного комплекса. Нафтол AS-RP представляет интерес как производное тетралина, которое некопланарно; он рекомендован для крашения полиамидных волокон.

Масс-спектры азосодержащих для холодного крашения дают сведения о кислотной и аминной части, и, следовательно, нет необходимости проводить для этой цели обычное гидролитическое расщепление. Масс-спектр Нафтола AS содержит основной пик и второй пик почти равной интенсивности, соответствующие двум фрагментам (XXIV) и (XXV). ЯМР-спектр Нафтанилида СВ

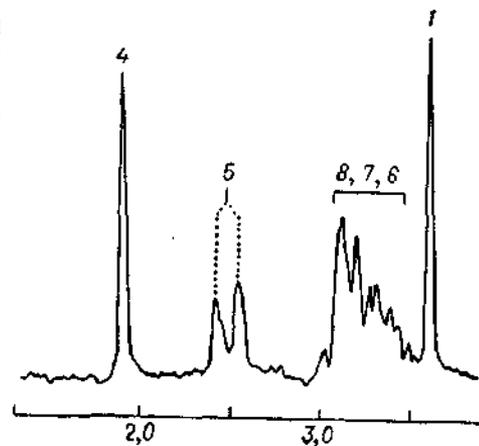


Рис. 2. ЯМР-спектр кислоты Б в диметилсульфоксиде.

(С1 Азидная составляющая 111) в пиридине показывает на присутствие метоксильной и ароматической С-метильной групп, которые расположены согласно масс-спектру (молекулярный ион при $m/e = 307$ и основной пик, соответствующий (XXIV) при $m/e = 200$ соответственно, в оксинафтойной и анилиновой половинах молекулы. ЯМР-спектр в диметилсульфоксиде указывает на то, что метоксильная группа находится в положении 6 или 7. 2-окси-3-нафтойной кислоты и что амин — это о-толуидин. То, что метоксиль-

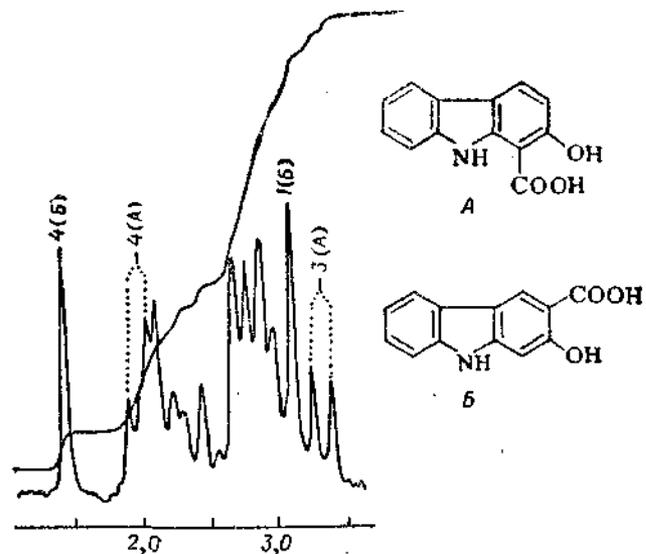


Рис. 3. ЯМР-спектр смеси кислот А и Б в диметилсульфоксиде.

ная группа находится в положении 6, а не 7, было определено с помощью парамагнитного сдвига орто-сопряженного дублета в ЯМР-спектре красителя, полученного сочетанием с диазотированным анилином. Исследование этими методами Нафтанилида СВ и Нафтанилида HS (С1 Азидная составляющая 112) показало, что они имеют указанное строение [125а].

Другим примером использования ЯМР-спектроскопии является азофенол-хинонгидразонная таутомерия [26]. Дезэкранирующее влияние азогруппы на протоны в орто- или пери-положениях и отсутствие ароматического характера одного из колец гидразонной формы, которые приводят к диамагнитному сдвигу протонов в сравнении со сдвигами азофенольной формы, дают возможность идентифицировать обе формы. Дальнейшие количественные результаты могут быть получены при использовании азосоединений, содержащих ^{15}N , или методом двойного резонанса ^{14}N [128].

С помощью ЯМР-спектроскопии было показано, что целлюлоза образует простые эфирные связи с активными красителями, производными винилсульфона, и сложноэфирные связи с монохлор- и дихлортриазиновыми красителями. ЯМР-спектры позволили также получить прямой ответ о направлении атаки активных красителей — производных винилсульфонов на α -метилглюкозид и на целлюлозу [129]. В окрашенной вискозе первичная гидроксильная группа и гидроксильная группа у С-2 целлюлозы являются основными центрами атаки. С одним и тем же красителем и в одинаковых экспериментальных условиях первичная гидроксильная группа и гидроксильная группа у С-2 реагируют в соотношении 60—70 и 40—30%; однако очевидно, что эти результаты должны зависеть от строения красителя и условий, в которых проводится крашение. ЯМР-спектры оказались очень полезными при изучении зависимости цвета от конформации в пиразолоновых азометинных красителях [130]. Химические сдвиги в ЯМР-спектрах полиметинных красителей были использованы для определения электронной плотности в различных точках цепи; при этом были подтверждены теоретические предсказания о распределении электронной плотности вдоль цепи и *транс*-конфигурации молекулы [131]. Было найдено, что азаметинцианины имеют моно-*цис*-расположение [132].

Недостаток ЯМР-спектроскопии в том, что обычно требуются концентрированные (~10%) растворы веществ в подходящем растворителе, хотя иногда можно снимать спектры и в таких растворителях, как серная кислота, хлорная кислота и трихлорид мышьяка. Растворимость является серьезной проблемой для многих красителей, особенно для кубовых как антрахинонового, так и индигоидного ряда. Недавно было установлено, что метилированные продукты восстановления многих производных имеют удовлетворительную растворимость в тетраметилмочевине [133]. С помощью этой методики оказалось возможным доказать, что бромирование 16,17-диметоксивиолантрона приводит к 3,12-дибромпроизводному. Могут быть использованы также ацетил- и карбэтоксипроизводные лейко соединений; из других производных применялись тритильные и триметилсилильные эфиры. Многие натриевые соли сернокислых эфиров лейко соединений, выпускаемые промышленностью или легко получаемые из соответствующих кубовых красителей, растворяются в диметилацетамиде и в D_2O и могут быть исследованы с помощью ЯМР-спектроскопии.

Для масс-спектрометрии многие промежуточные продукты и красители, особенно содержащие сульфогруппу или имеющие высокий молекулярный вес, должны быть превращены в производные, обладающие определенной летучестью. Полициклические хиноны могут быть исследованы в виде эфиров продуктов восстановления, а сульфокислоты — в виде их метиловых эфиров, а также диметиламидов.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ И ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Одновременное развитие и взаимосвязь химии синтетических красителей и органической химии хорошо известны. Действительно, реакции, впервые открытые при получении синтетических красителей, зачастую используются при различных синтезах без ссылки на их историю. При этом обычно имеют в виду химию ароматических карбоциклических соединений, однако необходимо особо отметить роль химии синтетических красителей в развитии химии гетероциклических соединений. Индиго и Тиноиндиго, оксазины, феназины, тиазины, пиразолоны, Цианины и Фталоцианины относятся к области классической химии красящих веществ, в то же время они открыли широкие возможности для развития химии гетероциклических соединений. В книге [134] по химии гетероциклических соединений содержится много реакций и соединений, хорошо знакомых химику, работающему в области красящих веществ. Хинолины, хиназолины, индазолы и другие гетероциклические системы могут быть легко синтезированы из давно известного промежуточного продукта — изатина. Частичное восстановление превращает его в оксидол, представляющий интерес с фармакологической точки зрения и для изучения метаболизма, а также в качестве составной части молекулы алкалоидов [135]. Реакция [136], использующая *o*-нитробензальдегид для превращения 17-кетостероидов в стероидные индоксилы, индолы и хинолины, может служить примером применения реагента для синтеза Индиго по Байеру, разработанного еще в 1882 г.

В течение последних 20 лет изыскание новых красителей для старых и новых волокон и для фотографических процессов привело, как это видно из обзоров в дополнительных томах, к значительному расширению знаний в области синтеза и реакций гетероциклических соединений. В настоящее время особый интерес ученые проявляют к физической органической химии: механизмам реакций, природным продуктам — и к области пограничной между органической химией и биологией. Изучение синтетических красителей сосредоточено почти полностью в исследовательских отделах больших фирм, производящих красители, которые включают в планы своих работ также физическую химию крашения и другие аспекты химии красителей, интересные для их применения. Большим недостатком такого положения является то, что многие ценные достижения в области синтеза описаны лишь в патентах, с явными ограничениями, или похоронены в отчетах различных фирм.

Футурологии сейчас посвящен ряд книг. Согласно газетному сообщению фирма ICI недавно закончила «обширную работу по предсказанию положения в 2000 г.», однако результаты ее секретны.

Так как фирма ICI тратит около 30 млн. фунтов ежегодно на научно-исследовательскую работу и развитие производства, то следует предположить, что работа по предсказанию была выполнена с целью выбора наиболее выгодных направлений исследований. Синтетические красители, по сравнению, например, с пластмассами и синтетическими волокнами, занимают относительно небольшое место в планах перспективных исследований и развития производства. Действительно, новые исследования синтетических красителей связаны с развитием синтетических волокон, текстильной промышленности и других областей, использующих красители. Так как красители многочисленны, весьма разнообразны, получают с использованием периодических процессов и в относительно небольших количествах, новые направления, по которым пойдет развитие синтетических красителей, будут зависеть как от фундаментальных исследований по органическому синтезу и механизмам реакций, так и от работ в области синтеза красителей с определенными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Perkin Centenary London-100 Years of Synthetic Dyestuffs, Pergamon Press, Oxford, 1958. — 2. H. J. White Jr., ed., Proceedings of the Perkin Centennial, Am. Assoc. Textile Chemists and Colorists, 1956. — 3. R. Robinson, Endeavour, 15, 94 (1956). — 4. А. И. Королев, Хим. пром., № 4, 195 (1955). — 5. Н. А. Фягуровский, Ю. И. Соловьев, Николай Николаевич Зинин, Изд. АН СССР, М., 1957. — 6. Kekulé Centennial. Advan. Chem. Ser. No 61, Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1966. — 7. R. Wizinger, Angew. Chem., 70, 199 (1958). — 8. H. Zollinger, Azo and Diazo Chemistry, Wiley (Interscience), New York, 1961. — 9. Houben-Weyl, в кн.: «Methoden der Organischen Chemie (R. Strohm, ed.), 4. Aufl., Bd. X, Teil 3, Thieme, Stuttgart, 1965. — 10. J. Kosar, Light Sensitive Systems, Wiley (Interscience), New York, 1965; см. также М. С. Динабург, Светочувствительные диазосоединения и их применение, Изд. «Химия», 1965.

11. Chem. Ber., 89, 1 u XIX (1956). — 12. Beitrage zur hundertjährigen Firmengeschichte 1863—1963, Farbenfabriken Bayer AG, 1964/5; 100 Jahre BASF — Aus der Forschung, 1965; Forschung in Hoechst, Jubiläumsjahr. 1963; E. Baumler, A Century of Chemistry. Econ Verlag, Düsseldorf, 1968. — 13. Указатель микрофильмов см. F. O. Robitschek, FIAT 764 (4 тома); см. также FIAT Final Rept. 1313 (3 тома). — 14. F. M. Rowe, The Development of the Chemistry of Commercial Synthetic Dyes 1856—1938, Inst. Chem., London, 1938. — 15. Цит. по D. H. Wilcox, Kekule and the Dye Industry, Kekule Centennial Advan. Chem. Ser. № 61, Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1966. — 16. J. Panchartek, Z. J. Allan, F. Muzik, Coll. Czech. Chem. Comm., 25, 2783 (1960). — 17. J. Panchartek, Z. J. Allan, J. Peskocil, Coll. Czech. Comm., 27, 268 (1962). — 18. E. D. Pandhare, A. V. Rama Rao, R. Srinivasan, K. Venkataraman, Tetrahedron, Suppl. 8, Part 1, 229 (1966); E. D. Pandhare, A. V. Rama Rao, I. N. Shaikh, K. Venkataraman, Tetrahedron Lett., 1967, 2437; R. Burwood, G. Read, K. Schofield, D. Wright, J. Chem. Soc., C, 1967, 842. — 19. IG, Fern. nat. 445269, 446563, 456235. — 20. K. Gerlach, Synthese und Reaktionsmechanismen in der Farbstoffchemie, Sauerländer AG, Aarau, 1968.

21. Universal Oil Products Co., пат. США 2948755. — 21a. Chem. Eng. News, 47, № 12, 37 (1969). — 22. Fundamental Research Co., пат. США 3309402; фр. пат. 1366805 и др. — 23. H. Seeboth, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 6, 307 (1967). — 24. D. B. Clayson, Chemical Carcinogenesis, Churchill, London, 1962. — 25. L. T. Butt, N. Straiford, J. Appl. Chem. (London), 6, 525 (1956). — 25a. Chem. Eng. News, 47, № 12, 38 (1969); C. H. Krauch, Naturwissenschaften, 11, 539 (1968). — 26. K. Hoffmann, W. McDowell, R. Weingarten, J. Soc. Dyers Colourists, 84, 306 (1968). — 27. Eastman Kodak, пат. США 3253876. — 28. S. Hünig, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 7, 335 (1968). — 29. FBy, англ. пат. 1050778, 1055489, 1071590, 1086975, 1132638; Nippon Kayaku Co., япон. пат. 3310, 1967. — 30. Г. А. Волошин, В. Г. Болдырев, ЖОрХ, 4, 1277 (1968).

31. Пат. США 3316328, 3337651, 3337652. — 32. Пат. США 3336710. — 33. Toyo Rayon, япон. пат. 11171, 1965. — 34. Nippon Rayon, англ. пат. 985937. — 35. К. Teramura, S. Yokoyama, Y. Asai, K. Tao, Sen-i Gakkaishi 21, 272 и 277 (1965). — 36. Y. Nagai, M. Matsuo, Kogyo Kagaku Zasshi, 67, 88 (1964). — 37. ACNA, англ. пат. 904963, 905321, 961213, 977229; ICI, англ. пат. 953373—953375; Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, англ. пат. 838687. — 38. IC, пат. США 3188163. — 39. C. L. Bird, A. M. Patel, J. Soc. Dyers Colourists, 84, 560 (1968). — 40. W. F. Beech, Fibre-reactive dyes, London, 1970; A. Lukos, W. Ornał, Barwniki Reaktywne, Warsaw, 1966.

41. Пат. США 2741532; Am. Dyestuff Rep., 41, 13 и 30 (1952). — 42. CIBA, англ. пат. 891794, 892382. — 43. W. E. Stephen, Chimia (Aarau), 19, 261 (1965). — 44. T. Vickerstaff, J. Soc. Dyers Colourists, 73, 125 (1961). — 45. Пат. США 2424493; англ. пат. 587467. — 46. J. Heyna, в кн.: Recent Progress in the Chemistry of Natural and Synthetic Colouring Matters and Related Fields (T. S. Gore et al., eds.), Academic Press, New York, 1962; Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 2, 20 (1963). — 47. E. Bohnert, J. Soc. Dyers Colourists, 75, 581 (1959). — 48. M. R. R. Bhagwanth, E. H. Daruwalla, V. N. Sharma, K. Venkataraman, Textile Res. J., 40, 392 (1970). — 49. J. G. Frick, Jr., Am. Dyestuff Rep., 56, P684 (1967). — 50. ХСК, т. I, стр. 561; H. D. K. Drew, R. E. Fairbairn, J. Chem. Soc., 1939, 823.

51. G. Schetty, J. Soc. Dyers Colourists, 71, 705 (1955). — 52. Швейц. пат. 261126, 265102—265107. — 53. G. Schetty, Chimia (Aarau), 18, 244 (1964). — 54. M. Rutishauser, Dissertation, Zürich, 1940. — 55. E. G. Kiel, P. M. Heertjes, J. Soc. Dyers Colourists, 79, 21, 61, 186, 363 (1963); 81, 98 (1965). — 56. H. Baumann, H. R. Hensel, Fortschr. Chem. Forsch., 7, 727 (1967). — 57. J. Winkler, W. Jenny, Helv. Chim. Acta, 48, 125 и 193 (1965). — 58. S. M. Bloom, R. F. Hutton, Tetrahedron Lett., 1963, 1993; см. также N. R. Ayyangar, A. V. Rama Rao, K. Venkataraman, Indian J. Chem., 7, 533 (1969). — 59. J. Winkler, Chimia (Aarau), 20, 122 (1966); см. также A. Green, J. Chem. Soc., 1926, 1428. — 60. M. S. Simon, D. P. Waller, Tetrahedron Lett., 1967, 1527; C. W. Greenhalgh, H. Hughes, J. Chem. Soc., C, 1968, 1284.

61. BASF, фр. пат. 1482615. — 62. FBy, англ. пат. 1114956. — 63. CIBA, англ. пат. 952798, 991625, 991976. — 64. W. Bradley и др., J. Chem. Soc., 1951, 2129 и сл. — 65. E. Leete, O. Ekechukwu, P. Delvigs, J. Org. Chem., 31, 3734 (1966). — 66. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, в кн.: Friedel—Crafts and Related Reactions (G. A. Olah, ed.), vol. II, Wiley (Interscience), New York, 1964, стр. 979. — 67. J. J. Rooney, R. C. Pink, Proc. Chem. Soc., 1961, 143. — 68. A. K. Wick, Helv. Chem. Acta, 49, 1748 (1966) и сл.; фр. пат. 1416980, 1509260, 1525542. — 69. T. G. Manjrekar, Diss. Thesis, Bombay University, 1968. — 70. O. Bayer, Die Neuere Entwicklung der Farbenchemie, Leverkusen, W. Germany, 1958; см. также CIBA англ. пат. 954410 и другие патенты по оксиди-

71. E. Ziegler, T. Karpe, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 3, 754 (1964). — 72. И. А. Троянов, Г. М. Оксенгендлер, Е. Ф. Костомарова, Укр. хим. ж., 28, 367 (1962). — 73. А. А. Берлин, Б. И. Лигоньский, А. Н. Зеленецкий, ДАН СССР, 178, 1320 (1968); см. также Г. Манеске, G. Kossmehl, Makromol. Chem., 70, 112 (1964). — 74. CIBA, англ. пат. 936414. — 75. ССС, пат. США 2804464. — 76. G, пат. США 2657214, 2728774; см. также S. Nakazawa, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, 21, 53 (1963). — 77. L. Tigler, Am. Dyestuff Rep., 57, P333 (1968). — 78. L. Legradi, Chem. & Ind. (London), 1965, 1693. — 78a. Пат. ФРГ 958585, 1071864, 1264387. — 79. A. G. Green, A. G. Perkin, J. Chem. Soc., 83, 1201 (1903). — 79a. Martin—Marietta Corp., англ. пат. 1146002. — 80. W. A. Pryor, Mechanisms of Sulfur

Reactions. McGraw—Hill, New York, 1962.

81. Martin—Marietta Corp., англ. пат. 1018459, 1025042, 1025043, 1014703, 1016850; пат. США 3225025, 3299040. — 82. H. Distler, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 6, 544 (1967). — 83. B. Milligan, J. M. Swan, J. Chem. Soc., 1959, 2969; Textile Res. J., 31, 18 (1961); Rev. Pure Appl. Chem., 12, 72 (1962); B. Milligan, B. Saville, J. M. Swan, J. Chem. Soc., 1963, 3608. — 84. K. Schimmelschmidt, H. Hoffmann, E. Baier, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 2, 30 (1963); англ. пат. 953428; пат. США 3088790; H. Luttinghaus, Am. Dyestuff Rep., 53, P728 (1964). — 85. ICI, англ. пат. 955004. — 86. H. Hiyaama, Synthetic Sulfur Dyes, Osaka Municipal Tech. Res. Inst., Osaka, 1959. — 87. G. C. Strouse, Dyestuffs, 45, 61 (1966). — 88. W. Zerweck, H. Ritter, M. Schubert, Angew. Chem., 60A, 141 (1948); см. также K. H. Shah, B. D. Tilak, K. Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci., A28, 111 (1948); J. Marek, D. Markova, Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 1533 (1962). — 89. J. Chickos, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc., 89, 4815 (1967). — 90. ХСК, т. II, стр. 1271.

91. M. D. Bhavsar, B. D. Tilak, K. Venkataraman, неопубл. работа; M. D. Bhavsar, Diss. Thesis, Bombay University, 1958. — 92. T. G. Manjrekar, Diss. Thesis, Bombay University, 1968; T. G. Manjrekar, A. V. Rama Rao, K. Venkataraman, частное сообщение. — 93. D. S. Breslow, H. Skolnik, Multi-sulfur and Sulfur and Oxygen Five- and Six-membered Heterocycles, Part II, Wiley (Interscience), New York, 1966. — 94. M. J. Janssen, ed., Organosulfur Chemistry, Wiley (Interscience), New York, 1967. — 95. I. Seltzer, J. Soc. Dyers Colourists, 81, 251 (1965); Am. Dyestuff Rep., 56, 294 (1967); J. Soc. Dyers Colourists, 85, 57 (1969). — 96. E. Rohmer, R. Lehmann, U. Gugerli, E. Atherton, F. North, Intern. Farbtagung Luzern, 2, 865, 705, 839, 823 (1965). — 97. H. R. Davidson, Am. Dyestuff Rep., 56, 443 (1967). — 97a. B. Milicevic, SVF Fachorg Textilveredlung, 4, 213 (1969). 97b. Chem. Eng. News, 47, № 15, 46 (1969). — 98. N. V. Shah, J. Soc. Dyers Colourists, 83, 220 (1967); H. Gaertner, J. Oil Colour Chemists Assoc., 46, 13 (1963). — 99. J. Noonan, Color Additives in Food в «Handbook of Food Additives» (I. F. Furia, ed.), Chem. Rubber Publ. Co., Cleveland, Ohio, 1968. — 100. W. A. Mannell, Food Cosmet. Toxicol., 2, 169 (1964); W. A. Mannell, H. C. Grice, J. Pharm. Pharmacol. 16, 56 (1964) и др.

101. O. Isler, R. Ruegg, U. Schwieter, Pure Appl. Chem., 14, 245 (1967). — 102. N. V. Philips Gloeilampenfabriken, англ. пат. 1110056. — 103. D. D. Pratt, R. Robinson, J. Chem. Soc., 1923, 745 и др. — 104. U. S. Secretary of Agriculture, пат. США 3266903. — 105. Обзор «Dyes in medicine and pharmacy», см. R. G. Todd, ed., Extra Pharmacopoeia: Martindale, 25th ed., Pharm. Press, London, 1967. — 106. F. M. Hamer, Cyanine Dyes and Related Compounds, Wiley, New York, 1964. — 107. Optische Anregung Organischer Systeme, Verlag Chemie, Weinheim, 1966. — 108. C. M. Desai, B. K. Vaidya, J. Indian Chem. Soc., 31, 261 (1954). — 109. E. McKeown, W. A. Walters, J. Chem. Soc., B, 1966, 679. — 110. Обзор и ссылки см. R. O. C. Norman, B. C. Gilbert, Advan. Phys. Org. Chem., 5, 53 (1967).

111. R. Exelby, R. Grinter, Chem. Rev., 65, 247 (1965). — 112. Ф. Гутман, Л. Лайонс. Органические полупроводники, Изд. «Мир», М., 1970 г. — 113. F. H. Moser, A. L. Thomas, Phthalocyanine Compounds, Reinhold, New York, 1963. — 114. Rank Xerox, англ. пат. 1116554. — 115. Sci. J. (London) 3, № 7, 17 (1967). — 116. P. P. Sorokin, J. R. Lankard, IBM J. Res. Develop., 10, 162 (1966). — 117. B. H. Soffer, B. B. McFarland, Appl. Phys. Letters, 10, 266 (1967); P. P. Sorokin и др., J. Chem. Phys., 48, 4726 (1968); A. J. Gibson, J. Sci. Instr., Ser. № 2, 2, 802 (1969). — 118. P. Kraus, Melland Textilber., 10, 468 (1929). — 119. IG, репр. пат. 752677. — 120. E. Clayton, Identification of Dyes on Textile Fibers, Soc. Dyers Colourists, Bradford, England, 1963.

121. См., например, по активным красителям: F. Jordinson, R. Lockwood, J. Soc. Dyers Colourists, 84, 205 (1968); по дисперсным D. Haigh, там же, 79, 242 (1963); по бумажной хроматографии E. G. Kiel, G. H. A. Kuypers Tex, 23, 66 (1964); по применению хроматографических методик J. Sramek, J. Chromatogr., 15, 57 (1964); по антрахиноновым красителям G. S. Ege-ton, J. M. Gleadle, N. D. Uffindell, J. Chromatogr., 26, 62 (1967). — 122. A. McClure, J. Thompson, J. Tannahill, J. Oil Colour Chemists' Assoc., 51, 580 (1968). — 123. См., например, J. G. Kirchner, Thin-Layer Chromatography, Wiley (Interscience), New York, 1967, стр. 393—405. — 124. G. H. Rettle, C. G. Haynes, J. Soc. Dyers Colourists, 80, 629 (1964); см. также J. Gasparic, A. Cec, J. Chromatogr., 14, 484 (1964); J. W. Copius-Peereboom, H. W. Beekes, там же, 20, 43 (1965). — 125. M. R. R. Bhagwanth, A. V. Rama Rao, K. Venkataraman, Indian J. Chem., 7, 1065 (1969); B. S. Joshi и др., J. Chem. Soc., C, 1969, 1518; R. L. M. Allen, P. Hampson (частное сообщение). — 125a. M. R. R. Bhagwanth, A. V. Rama Rao, K. Venkataraman, Indian J. Chem., 8, (1970). — 126. B. L. Kaul, P. Madhavan Nair, A. V. Rama Rao, K. Venkataraman, Tetrahedron Lett., 1968, 3897; см. также F. A. Snavelly, C. H. Yoder, J. Org. Chem., 33, 513 (1968). — 127. V. Bekarek, K. Rothschein, P. Vetesnik, M. Vecera, Tetrahedron Lett., 1968, 3711. — 128. A. H. Berrie, P. Hampson, S. W. Longworth, A. Mathias, J. Chem. Soc., B, 1968, 1308. — 129. M. R. R. Bhagwanth, A. V. Rama Rao, K. Venkataraman, Indian J. Chem., 6, 397 (1968). — 130. E. B. Knott, P. J. S. Pauwels, J. Org. Chem., 33, 2120 (1968).

131. G. Scheibe и др., Tetrahedron Lett., 1966, 5053; S. Dähne, J. Rauff, Z. Physik. Chem. (Leipzig), 224, 65 (1963); 232, 259 (1966). — 132. H. J. Friedrich, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 2, 215 (1963). — 133. P. Madhavan Nair, T. G. Manjrekar, A. V. Rama Rao, K. Venkataraman, Chem. & Ind. (London), 1967, 1524. — 134. A. O. Fitton, R. K. Smalley, Practical Heterocyclic Chemistry, Academic Press, New York, 1968. — 135. O. Bayer, W. Eckert, в кн.: Methoden der organischen Chemie (E. Müller, ed.), 4 Aufl., Bd. VII, Teil. 4, s. 5, Thieme, Stuttgart, 1968; A. H. Beckett, R. W. Daisley, J. Walker, Tetrahedron, 24, 6093 (1968); G. Taccioni, Farmaco (Pavia), (Ed. Sci.), 19, 113 (1964). — 136. A. Hassner, M. J. Haddadin, P. Catsoulacos, J. Org. Chem., 31, 1363 (1966).

Глава XLIV

СЫРЬЕ

Г. Коллин и М. Цандер

Rütgerswerke A. G., Дуйсбург-Мейдерих и Кастроп-Роксел, ФРГ

КАМЕННОУГОЛЬНАЯ СМОЛА

Каменноугольная смола до сих пор является одним из наиболее важных источников ароматических соединений, особенно полициклических ароматических углеводородов и гетероциклических соединений. Моноциклические ароматические углеводороды получают также путем переработки нефти (см. стр. 1734).

В последние два десятилетия исследование химического состава каменноугольной смолы получило большой размах благодаря применению газо-жидкостной хроматографии и спектроскопии [1—4]. В т. I ХСК (табл. I, стр. 45—49) перечислены 215 ароматических соединений, присутствие которых в каменноугольной смоле было известно еще в 1951 г. Число этих соединений к 1967 г. увеличилось более чем вдвое и в настоящее время достигло примерно 475 [5—8]. Параллельно с развитием исследований значительно совершенствовалась техника выделения чистых компонентов из смолы. Переработка смолы на больших непрерывно действующих установках позволила вполне экономично выделять даже соединения, содержание которых составляет менее 0,1%.

Применение газовой хроматографии расширило наши знания о количественном составе каменноугольной смолы. Оказалось, что смола — более богатый источник сырья, чем это ранее предполагалось. По данным 1951 г. среднее содержание нафталина — основной составляющей смолы, определенное методами анализа, подобными применяемым в настоящее время в крупнотоннажных процессах, составляло 5—8% (т. I ХСК, табл. II, стр. 49). По современным данным среднее содержание нафталина примерно 10%.

На рис. I показана полученная с программированием температуры хроматограмма летучих компонентов типичной сырой каменноугольной смолы высокотемпературного процесса коксования [9]. Такие хроматограммы дают возможность количественно определять основные компоненты (за исключением фенолов и оснований) непосредственно в сырой смоле; 50—55% смолы перегоняется до 550°C, остаток далее не перегоняется и его состав неизвестен; он представляет собой смесь высокомолекулярных ароматических соединений пека. Результаты количественного определения

содержания продуктов (в % от массы сырой смолы) по хроматограмме [10] (рис. I) приведены ниже:

Соединения, кипящие ниже 215 °С* (за исключением фенолов и оснований)	3,5
Нафталин (и тионафтен)	10,3
2-Метилнафталин	1,5
1-Метилнафталин	0,5
Дифенил	0,4
Диметилнафталины	1,0
Аценафтилен	2,0
Аценафтен	0,3
Дифениленоксид	1,4
Флуорен	2,0
Метилфлуорены	0,8
Дифениленсульфид	0,3
Фенантрен, антрацен, карбазол	9,0
Метилфенантрены, метилантрацены	1,8
2-Фенилнафталин	0,3
Флуорантен	3,3
Пирен	2,1
Бензофлуорены и соединения, кипящие с ними	2,3
Хризен	2,0
Бензантрацен, трифенилен, бензофлуорантены	1,7
Перилен, бензпирены, пицен, коронен и соединения, кипящие с ними	3,5
Всего	50,0

* Бензол и его гомологи, инден, гиндриден, метилиндены.

Состав продуктов высокотемпературной переработки смолы меняется незначительно и зависит от качества используемого угля, типа коксовой печи, температуры и продолжительности коксования [11].

Нафталин, вместе с 11 другими соединениями, индивидуальное содержание которых равно 1% и более, составляет ~1/3 от веса смолы. Ниже приведены основные продукты высокотемпературной переработки смолы, а также другие важные продукты, в порядке уменьшения их содержания* [10]:

* Естественно, что перечисление всех 475 точно идентифицированных соединений значительно превысило бы допустимые размеры этой главы.

	Т. кип., °С при 760 мм рт. ст.	Т. пл., °С	Среднее содержание в сырой смоле, %
Основные продукты			
Нафталин	217,955	80,290	10,0
Фенантрен	338,4	100	5,0
Флуорантен	383,5	111	3,3
Пирен	393,5	150,0	2,1
Аценафтилен	270	93	2,0
Флуорен	297,9	115,0	2,0
Хризен	441	256	2,0
Антрацен	340	218	1,8
Карбазол	354,76	244,4	1,5
2-Метилнафталин	241,052	34,58	1,5
Дифениленоксид	285,1	85	1,0
Инден	182,44	-1,5	1,0
Всего			33,2

Прочие продукты			
Акридин	343,9	111	0,6
1-Метилнафталин	244,685	-30,480	0,5
Фенол	181,839	40,90	0,4
m-Крезол	202,231	12,22	0,4
Бензол	80,10	5,533	0,4
Дифенил	255,0	69,2	0,4
Аценафтен	277,5	95	0,3
2-Фенилнафталин	359,8	101	0,3
Толуол	110,625	-94,991	0,3
Хинолин	237,10	-14,2	0,3
Дифениленсульфид	331,4	97,00	0,3
Тионафтен	219,9	31,321	0,3
m-Ксилол	139,103	-47,872	0,2
o-Крезол	191,003	30,99	0,2
n-Крезол	201,940	34,69	0,2
Изохинолин	243,25	26,48	0,2
Хинальдин	247,6	-1	0,2
Фенантридин	349,5	107,00	0,2
7,8-Бензохинолин	340,2	52	0,2
2,3-Бензодифениленоксид (Бразан)	394,5	208	0,2
Индол	254,7	52,5	0,2
3,5-Диметилфенол	221,692	63,27	0,1
2,4-Диметилфенол	210,931	24,54	0,1
Пиридин	115,256	-41,8	0,02
2-Метилпиридин (α-пиколин)	129,408	-66,7	0,02
3-Метилпиридин (β-пиколин)	144,143	-18,25	0,01
4-Метилпиридин (γ-пиколин)	145,356	3,65	0,01
2,6-Диметилпиридин (2,6-лутидин)	144,045	-6,10	0,01
2,4-Диметилпиридин (2,4-лутидин)	158,403	-63,96	0,01
Всего			6,6

Хотя важные для производства красителей соединения содержатся в каменноугольной смоле в относительно небольших количествах, они полностью не находят сбыта. Это, в частности, относится к конденсированным ароматическим соединениям. Поэтому только немногие из них выделяются в чистом виде; большая же часть используется в виде технических смесей.

Мировое производство каменноугольной смолы в 1967 г. достигло почти 16 млн. т, ~1/3 приходится на Западную Европу, ~1/5 на СССР и социалистические страны Европы, ~1/5 на США и ~1/7 на страны Азии. Ниже приведены данные (в тыс. т) за 1965 г. по производству каменноугольной смолы основными производящими странами [10]:

Англия	2439
ФРГ	1932
Франция	625
Бельгия	282
Италия	245
Голландия	137
Испания	120
Австрия*	79
Швеция*	40
Швейцария*	27
<hr/>	
Западная Европа	5926
СССР**	2500
Польша**	600
Чехословакия**	400
Югославия**	40
<hr/>	
СССР и социалистические страны Европы	3540
США	3350
Япония	1380
Китай**	500
Индия**	300
Канада**	200
Остальные**	700
<hr/>	
Мировое производство	16 000

* Данные 1964 г.

** Предположительно.

Около 80% общего производства составляет высокотемпературная смола, и приведенные данные относятся к ней.

Основные процессы переработки сырой каменноугольной смолы — перегонка, кристаллизация, экстракция и полимеризация. Первичное фракционирование проводится почти исключительно непрерывной перегонкой. На стр. 1726 приведена схема переработки смолы [10].

Для первичной перегонки каменноугольной смолы в последние 20 лет разработаны непрерывные процессы, основанные а) на однократном испарении, б) рециркуляции кубовых остатков и в) сочетании обоих методов [10—12]. Известны процессы Копперса (ХСК, т. 1, стр. 51), Teerwertung [13, 14], Рютгерса [15], Уилтена [16], Абдер-Хальдена (Proabd) [17], Фостер-Уилера и др. [18—26].

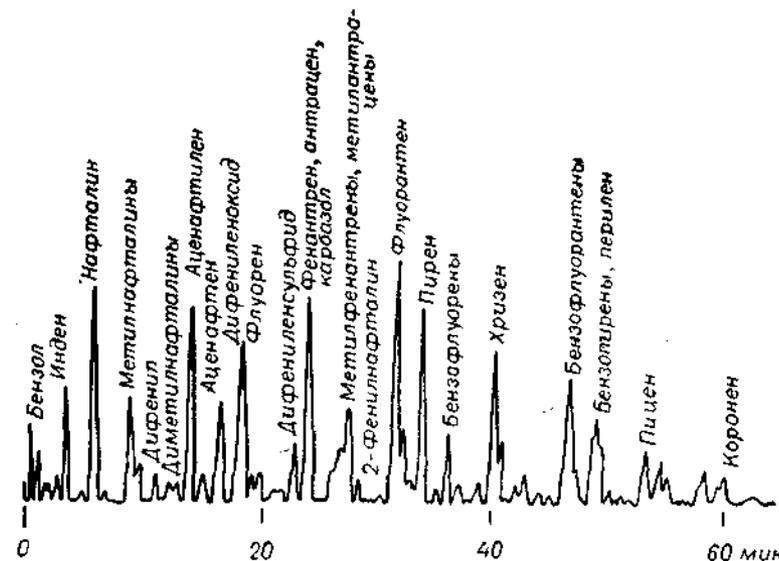
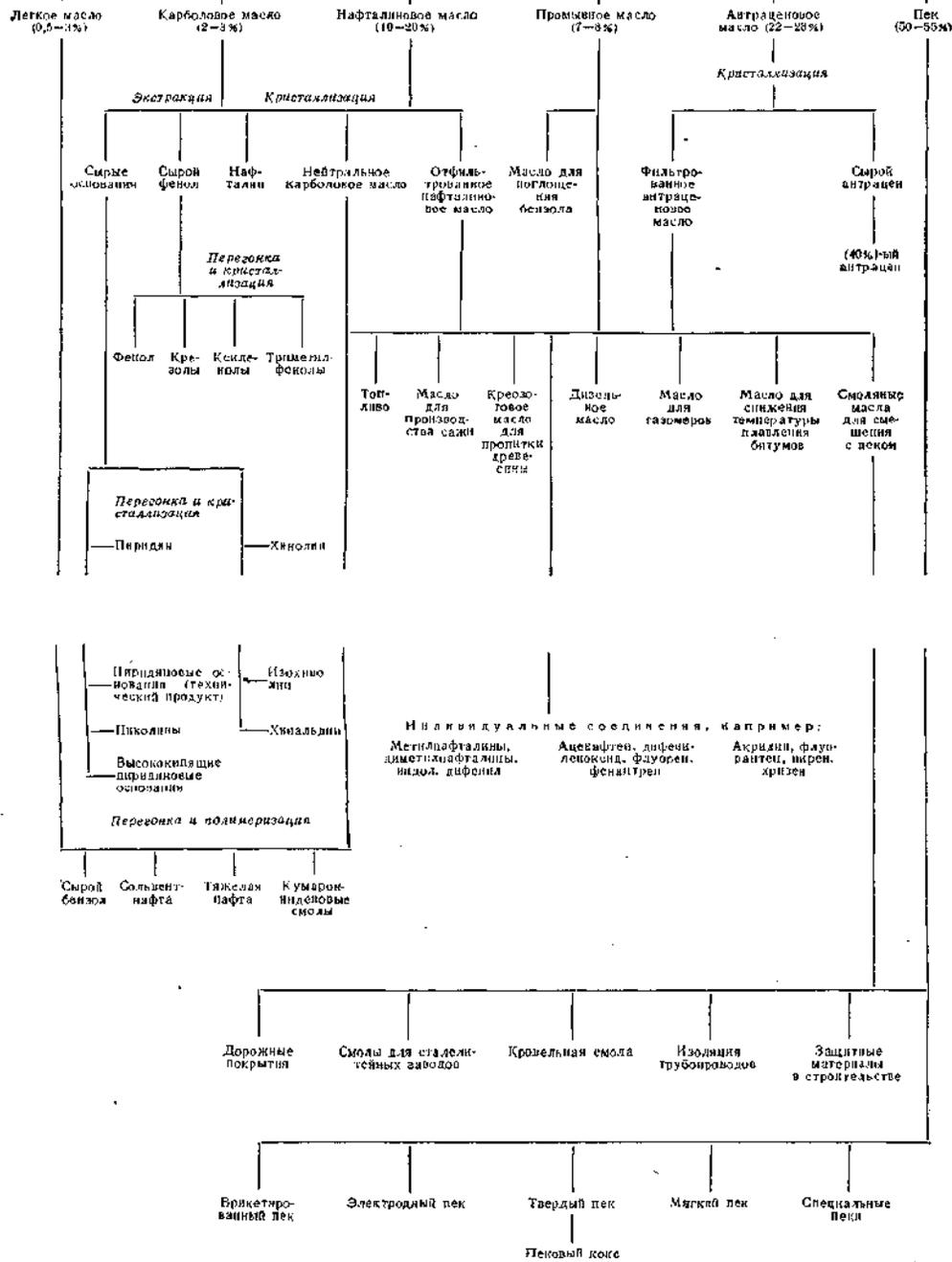


Рис. 1. Газовая хроматограмма каменноугольной смолы [9]: 3 м алифазон 1; 0,3% на стеклянных бусах 60—80 меш; начальная температура 80 °С; повышение температуры по программе — 4,8 °С/мин; пламенно-ионизационный детектор.

В качестве примера приведена схема процесса Рютгерса (рис. 2). Этот процесс основан на рециркуляции и при тщательном разделении на большое число фракций позволяет экономично выделять с высоким выходом отдельные ингредиенты. Например, до 95% нафталина сырой смолы удается выделить в виде нафталиновой фракции, содержащей ~85% этого углеводорода.

ЛЕГКОЕ МАСЛО

Так как в сырой смоле содержится до 5% воды, легкое масло первичной перегонки не может быть хорошо разделено фракционированием. Обычно его вначале обрабатывают раствором едкого натра для удаления фенолов, а затем серной кислотой для удаления оснований. После этого легкое масло может быть разделено повторной перегонкой на четыре фракции:



ХЛМ Сырье

Каменноугольная смола

1727

С х е м а. Переработка высокотемпературной смолы

1) сырой бензол с т. кип. $\sim 70-160^\circ\text{C}$, содержащий в качестве основных компонентов бензол и его гомологи;

2) сырой сольвент-нафта с т. кип. $160-185^\circ\text{C}$, содержащий наряду с гомологами бензола различные ненасыщенные соединения, способные сополимеризоваться с образованием кумаронинденовых смол;

на промывке кислотами [10, 27—36]. По этому способу из соединений, содержащих серу, кислород и азот, выделяются соответственно сероводород, вода и аммиак, в то время как образующиеся одновременно углеводородные остатки, а также олефины гидрируются, причем бензольные кольца в реакцию не вступают. Из полученного таким образом продукта фракционированием на высокоэффективной системе колонн (например, с 276 колпачковыми тарелками) выделяют чистые вещества. При этом алифатические углеводороды удаляются с первыми погонями и с промежуточными азеотропными фракциями [10, 34, 37]. Свыше 95% бензола и 90% толуола выделяется в чистом виде.

Ксилольная фракция отбирается в интервале температур $138-141^\circ\text{C}$ и содержит в качестве основного компонента *m*-ксилол вместе с орто- и пара-изомерами и этилбензолом. Разделение этих изомеров достигается, например, в процессе Филлипса повторной дистилляцией и кристаллизацией [38—40]. *o*-Ксилол, температура кипения на $5,3^\circ\text{C}$ выше, чем у *m*-ксилола, отделяется в виде кубового остатка на колонне с 150 тарелками. Этилбензол, температура кипения на $2,2^\circ\text{C}$ ниже, чем у *n*-ксилола, отделяется в виде первого погона на колонне с 350 тарелками.

Индивидуальные компоненты остающейся смеси *m*- и *n*-ксилолов отличаются по температуре кипения лишь на $0,7^\circ\text{C}$, однако при помощи непрерывной низкотемпературной фракционной кристаллизации при $-23 \div -54^\circ\text{C}$ удается выделить чистый *n*-ксилол в твердом виде. Фильтрат, содержащий $\sim 80\%$ *m*-ксилола, перегонкой на колонне с 250 тарелками может быть превращен в 95%-ный. Для того чтобы обеспечить оптимальные выходы тех изомеров, потребность в которых преобладает, установки для разделения ксилолов часто связывают с установками для их изомеризации. С этой целью после удаления изомера требуемого строения остающуюся смесь изомеров каталитически превращают в равновесную смесь, которую затем вновь вводят с основной исходной смесью в установку для разделения.

Имеются и другие методы переработки сырого бензола. В процессе Houdry—Litol для очистки сырого бензола коксования помимо тех реакций, которые применяются в схеме процесса BASF—Scholven, используется полное превращение неароматических фракций в газообразные углеводороды, в то время как высшие гомологи бензола частично гидродезалкилируются с образованием бензола или его ближайших гомологов [41]. В других процессах для очистки ароматических соединений от парафиновых углеводородов используется экстрактивная перегонка. В качестве экстрагентов применяют водный диэтиленгликоль (Udex), тетраметилсульфон (Schell—Sulfolan), водный монометилформамид (Mofex) и водный *N*-метилпирролидон (Lurgi—Agrosolvan) [42—44].

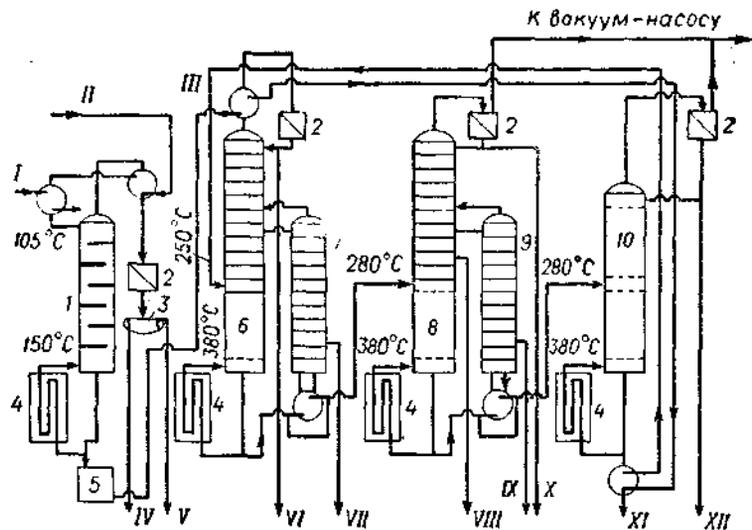


Рис. 2. Схема непрерывной перегонки смолы по способу Рютгера [10]:

I—пар низкого давления; II—сырая смола; III—дегидратированная смола; IV—вода; V—легкое масло; VI—карболовое масло; VII—нафталиновое масло; VIII—флуореновое масло; IX—промывное масло; X—метилнафталиновое масло; XI—пек; XII—антраценовое масло.

1—колонна дегидратации; 2—конденсатор; 3—сепаратор; 4—испаритель; 5—хранилище для дегидратированной смолы; 6—колонна карболового масла; 7—колонна попутных паров нафталинового масла; 8—колонна нафталинового масла; 9—колонна антраценового масла; 10—колонна попутных паров промывного масла.

3) тяжелый сольвент с т. кип. $185-200^\circ\text{C}$, который после очистки используется также в качестве растворителя;

4) остаток легкого масла, кипящий выше 200°C и содержащий в качестве основной компоненты нафталин.

Сырой бензол и неполимеризующаяся часть сольвент-нафты в дальнейшем перерабатываются обычно совместно с фракцией сырого бензола, получаемой непосредственно при коксовании угля. После удаления смолы этот сырой бензол коксования отделяется от коксового газа обработкой промывным маслом.

В последние 20 лет очистка сырого бензола с помощью процесса гидрирования (BASF—Scholven) вытеснила ранее применявшиеся, связанные с большими потерями методы, основанные

Смесь изомерных ксилолов может быть разделена кроме способа, сочетающего перегонку и кристаллизацию, методами, основанными на их способности образовывать продукты присоединения, клатраты и комплексы, а также селективной экстракцией [40].

Пиридиновые основания выделяются из сернокислотного экстракта легкого масла обработкой аммиаком или каустической содой. Из смеси оснований после азеотропного удаления воды с бензолом [45] получают перегонкой чистый пиридин, α -пиколин и следующие фракции, кипящие в определенных пределах температур:

β - и γ -пиколины, 2,6-лутидин
2-этилпиридин
2,4- и 2,5-лутидины
2,3-лутидин, 3- и 4-этилпиридины, 2-метил-6-этилпиридин
2,4,6- и 2,3,6-коллидины
анилин
о-, м- и п-толуидины
ксилидины

Из этих фракций чистые вещества могут быть выделены образованием продуктов присоединения, азеотропной перегонкой или селективной экстракцией [10, 46—50].

КАРБОЛОВОЕ МАСЛО

Карболовое масло, полученное при первичной перегонке каменноугольной смолы, обычно соединяют с маточной жидкостью после кристаллизации нафталина и с целью отделения фенолов подвергают непрерывной экстракции раствором каустической соды [10]. Сырой фенол выделяют из раствора фенолята натрия двуокисью углерода после пропускания через него пара. Вместо этого способа может быть применена непосредственная экстракция фенола. В промышленном способе Lurgi—Rhenogaßin в качестве селективного растворителя используется водный раствор фенолята натрия, а для экстракции фенолятного раствора, пересыщенного фенолами, применяется изопропиловый эфир. Из полученного таким образом сырого фенола удаляют воду, подвергая его азеотропной перегонке, и затем разгоняют, выделяя при этом технически чистые фенол и о-крезол [10, 52—54]. Следующая фракция содержит смесь м- и п-крезолов, которую разделяют в виде продуктов присоединения с ацетатом натрия и щавелевой кислотой или мочевиной и бензидином, а также алкилированием смеси изобутиленом, разгонкой получающихся трет-бутилкрезолов и последующим их дезалкилированием [10, 46, 55—57]. Из высококипящих фракций ксилоленов могут быть относительно легко выделены непосредственной кристаллизацией некоторые продукты, в частности 3,4- и 3,5-диметилфенолы. Остающиеся изомеры можно разделить

перегонкой и кристаллизацией, а также образованием продуктов присоединения с аминами и фенолами, алкилированием изобутиленом, селективной экстракцией и азеотропной перегонкой [10, 46].

НАФТАЛИНОВОЕ МАСЛО

Нафталиновое масло в зависимости от тщательности разделения в процессе перегонки каменноугольной смолы имеет температуру кристаллизации 65—74 °С, что соответствует 73—88%-ному содержанию нафталина. Обычно, нафталин отделяется от соединений, имеющих близкие температуры кипения, одним из многочисленных методов кристаллизации, разработанных в последние 20 лет [10, 12]. Он может быть также отделен перегонкой масла после предварительного удаления фенолов [10, 12, 26].

В новых процессах кристаллизации нафталинового масла используют, например: червячные прессы непрерывного действия (GBAG) [58—62]; сочетание непрямого охлаждения с перемешиванием, впервые введенное фирмой Teerverwertung [63]; непосредственное охлаждение водой по методу Рютгерса [64], непрерывный метод с применением скребкового кристаллизатора (Proabd) [65], зонную плавку (Proabd) [66, 67] и кристаллизацию из метанола [67—70].

Во всех способах, за исключением непрерывного прессования GBAG, зонной плавки и перекристаллизации из метанола, выкристаллизовавшийся нафталин подвергается центрифугированию и промывке водой или водными растворами. Эти методы очистки позволяют получать технически чистый нафталин с температурой кристаллизации обычно несколько выше 79 °С, т. е. требуемой степени чистоты, например, для окисления во фталевый ангидрид. Для получения чистого нафталина с точкой кристаллизации выше 79,6 °С необходимо удалить тионафтен, содержание которого достигает 2%, азеотропной перегонкой с гликолями или химическими методами. Последние заключаются в частичном сульфировании или хлорировании, обработке формальдегидом и кислотой или катализаторами Фриделя—Крафтса с образованием смол, а также путем обессеривания металлическим натрием или гидроочисткой [10].

ПРОМЫВНОЕ МАСЛО

При непрерывной первичной перегонке смолы промывное масло отбирается или в виде одной фракции, требующей повторной перегонки, или в виде нескольких отдельных фракций. Последние в порядке возрастания температур кипения имеют следующие названия: метилнафталиновая, дифенильная, диметилнафталиновая, дифениленоксидная, аценафтенная и флуореновая. Из метилнафта-

линовой фракции после удаления фенолов и оснований, глубокого охлаждения и центрифугирования получают 2-метилнафталин.

1-Метилнафталин, который кипит на $3,6^{\circ}\text{C}$ выше, выделяют при тщательной ректификации фильтрата. В случае необходимости метилнафталиновая фракция может быть превращена в нафталин реакцией гидродеалкилирования [10].

Дифенил и индол обычно сконцентрированы в дифенильной фракции. Индол может быть извлечен из нее сплавлением с едким кали или азеотропной перегонкой с диэтиленгликолем, а также экстракцией глицеролами или водным диметилсульфоксидом [71—74].

Диметилнафталиновая фракция содержит 9 из 10 изомеров этого соединения. Из них 2,6-, 1,6- и 2,3-диметилнафталины относительно легко выделяются при повторной перегонке и кристаллизации. Вся смесь может быть изомеризована в 2,6-диметилнафталин [10].

Из аценафтенной фракции охлаждением и центрифугированием выделяют аценафтен, содержание которого более чем в два раза выше, чем в исходной смоле, так как в условиях перегонки происходит гидрирование аценафтилена [75, 76].

При разделении дифениленоксидной фракции особое внимание следует обратить на полноту отделения флуорена, так как дифениленоксид образует с флуореном, который кипит на $12,8^{\circ}\text{C}$ выше, непрерывный ряд смешанных кристаллов, а с более низкокипящим аценафтенном образует эвтектическую смесь. Дифениленоксид может быть выделен из свободной от флуорена фракции охлаждением и центрифугированием [76, 77]. Флуорен выделяют из флуореновой фракции охлаждением и центрифугированием с добавлением сольвент-нафты [10, 78].

Хинолиновые основания получают либо из промывного масла, либо из метилнафталиновой или дифенильной фракций (после удаления из них фенолов) экстракцией серной кислотой с последующим осаждением аммиаком. Разделение на индивидуальные соединения может быть достигнуто, например, ректификацией и получением продуктов присоединения с водой. Хинолин и хинальдин, в отличие от изохинолина, образуют кристаллические гидраты. Получение чистых хинолина, изохинолина и хинальдина становится практически экономичным при удачном сочетании методов перегонки и кристаллизации [47, 79]. Более высококипящий лепидин может быть выделен в виде продукта присоединения с *o*-крезолом [80].

АНТРАЦЕНОВОЕ МАСЛО

При первичной перегонке смолы антраценовое масло обычно отбирают в виде двух фракций: основной, низкокипящей — антраценовое масло I и меньшей части с более высокой температурой кипения — антраценовое масло II.

Сырой антрацен, который содержит 20—35% антрацена, 30—40% фенантрена и 10—20% карбазола, получают охлаждением при постоянном размешивании антраценового масла I с последующим центрифугированием. Так называемый 40%-ный антрацен, содержащий более 40, а часто 45—55% антрацена, получают смешением сырого антрацена с горячим сырым антраценовым маслом и последующей кристаллизацией. При этом в фильтрат переходит значительная часть фенантрена (изменения соотношения антрацена и карбазола в осадке не происходит) или фильтрат подвергают дистилляции, таким образом, чтобы обеспечить полное отделение карбазола [81, 82]. Двойная перекристаллизация 40%-ного антрацена из пиридина дает антрацен почти 95% чистоты, который используется для получения антрахинона [13, 81—84]. Вместо пиридина в качестве селективных растворителей для удаления карбазола могут использоваться смеси толуол + ацетон, бензол + метанол, а также гликоли, диалкилсульфоксиды и диалкилформамиды [85—89]. Для получения особо чистого антрацена следует азеотропной перегонкой с этиленгликолем [90] удалить карбазол и тетрацен. Чистый фенантрен, если он необходим, может быть получен из фенантреновой фракции, которая получается при повторной перегонке отфильтрованного антраценового масла или из первой фракции при непрерывной перегонке сырого антрацена. Очистка фенантрена осуществляется серной кислотой, перекристаллизацией и повторной перегонкой или удалением сопутствующего дифениленсульфида [91], обработкой в расплаве натрием или малепновым ангидридом [92—96]. Другие возможные методы очистки заключаются, очевидно, в азеотропной перегонке и адсорбции на молекулярных ситах [97, 98].

Карбазол получают с использованием селективных растворителей из карбазольной фракции, которая образует кубовый остаток при перегонке сырого антрацена. Очистка его осуществляется методами, рекомендованными для очистки антрацена [85—90].

При экстракции антраценового масла раствором бисульфита натрия извлекают акридин в виде соли сернистой кислоты [127], из которой свободное основание выделяется обработкой каустической содой [13].

При повторной перегонке высококипящего антраценового масла II получают фенилнафталиновую, флуорантеновую, пиреновую, бензофлуореновую и хризеновую фракции [99]. Сам флуорантен может быть получен смешением флуорантеновой фракции с сольвент-нафтой и последующим центрифугированием [13, 99—101].

Перекристаллизацией пиреновой фракции, в присутствии серной кислоты или хлорного железа для удаления 2,3-бензодифениленоксида (бразана), получают чистый пирен [13, 102—104]; кристаллизацией бензофлуореновой фракции из сольвент-нафты получают в виде смешанных кристаллов 1,2- и 2,3-бензофлуорены [99].

Аналогично из соответствующей фракции кристаллизацией получают хризен, предпочтительно с одновременным частичным сульфированием или введением хлора [99, 105].

Для получения хризена в качестве исходного продукта кроме антраценового масла II может быть использован и пековый дистиллят, образующийся при приготовлении пека с высокой температурой размягчения.

ПЕК

Пек — остаток после перегонки каменноугольной смолы — представляет собой твердую многокомпонентную смесь высокомолекулярных ароматических углеводородов и гетероциклических соединений [106]. Основными компонентами пека являются ароматические углеводороды, содержащие до семи конденсированных колец; некоторые из них, очевидно, связаны друг с другом метиленовыми группами [106—111]. При нагревании пека эти метиленовые мостики почти полностью еще до перегонки отщепляются, вследствие чего в дистилляте можно обнаружить лишь ароматические углеводороды, содержащие до семи конденсированных колец.

В пековом дистилляте, который получают при переработке пека с целью получения пека с высокой температурой размягчения, используемого для получения пекового кокса и пека для электродов, находятся не только более низкокипящие компоненты исходного продукта, но и вторичные, образующиеся в результате крекинга. Этот дистиллят, кроме того, является источником получения флуорантена, пирена, бензофлуорена и хризена (которые содержатся и в антраценовом масле II), а также и бензофлуорантена, бензопирена и плицена.

Из пека могут быть также выделены и наиболее высококипящие соединения — коронен, нафто[1,2b]хризен (3,4,8,9-добензотетрафен) и бензо[с]плицен (фулминен).

НЕФТЬ

Каменноугольная смола не является более единственным технически важным источником исходных продуктов для промышленности красителей. В настоящее время многие из этих веществ могут быть получены как из нефти, так и синтетическими методами.

Наиболее важным исходным сырьем для получения бензола и его гомологов из нефти являются фракции, образующиеся при термическом или каталитическом риформинге дистиллятов прямой перегонки нефти, кипящих в интервале 60—200 °C [112, 113]. Ароматические углеводороды из этих фракций могут быть выделены экстрактивной перегонкой или адсорбцией на силикагеле, однако первому способу обычно отдается предпочтение. Из получающихся смесей бензол выделяют фракционной перегонкой.

В способе Udex [114] в качестве экстрагента используется смесь из 75% диэтиленгликоля, 25% дипропиленгликоля и следов воды, так как присутствие небольших количеств воды повышает избирательную способность гликолей к растворению ароматических углеводородов. Ароматические углеводороды, имеющие значительно более низкие температуры кипения очень легко отделяются от гликолей при перегонке. Получающийся при этом бензол имеет высокую степень чистоты. При рассмотрении способов переработки сырого бензола были отмечены и другие экстрагенты и процессы, которые используются для этой цели (см. стр. 1725).

Другим важным способом получения бензола является гидродезалкилирование толуола и ксилолов, которое может осуществляться как каталитически, так и термически. Наиболее широко в качестве катализаторов применяются окись хрома(III) и платина на окиси алюминия. В процессе Detol фирмы Houdry Process Corporation [115] бензол получают из алкилбензолов каталитически с использованием неподвижного слоя катализатора, рабочая температура 540—650 °C. Близок к этому известный процесс Hudeal, используемый Universal Oil Products Co, а также Ashland Oil and Refining Co [116], и процесс Bextoll фирмы Royal Dutch Shell [117]. Выходы бензола и толуола во всех этих процессах очень высоки. В условиях гидродезалкилирования пятичленные кольца индана и индена раскрываются, а образующиеся при этом боковые цепи отщепляются.

Процесс термического гидродезалкилирования разработан фирмой Gulf Research and Development Co [118]. При дезалкилировании толуола выход бензола выше 95%. В качестве побочных продуктов получают небольшие количества дифенила и высокомолекулярных ароматических углеводородов.

Фирмой Mitsubishi and Chiyoda Chemical Engineering and Construction Ltd предложена новая технологическая схема термического дезалкилирования, процесс MHC, которая, однако, находится еще в стадии экспериментальной проверки [119]. В этом способе может быть использовано сырье, содержащее до 30% неароматических углеводородов, требования к степени чистоты водорода невысоки.

Толуол также может быть получен из экстрактов ароматизированных, подвергнутых риформингу фракций нефти. В процессах риформинга он образуется в основном ароматизацией метилциклогексана и диметилциклопентана. В последнем случае одновременно происходит расширение цикла.

Изомерные ксилолы выделяют из C₈-фракций ароматических соединений, извлеченных из подвергнутых риформингу фракций нефти [120]. Они в среднем содержат 20—24% о-ксилола, 42—48% м-ксилола, 16—20% п-ксилола и 10—11% этилбензола (о разделении смеси изомеров см. стр. 1729).

Важным и технически интересным источником получения бензола и его гомологов, кроме указанных выше фракций, полученных риформингом, являются жидкие продукты пиролиза, образующиеся при кратковременном крекинге нефти с целью получения этилена [121]. На каждые 1000 кг этилена приходится 600—900 кг жидких продуктов, содержащих 60—70% извлекаемых ароматических углеводородов. Состав жидких продуктов в сильной степени зависит от условий работы установки по производству этилена. В среднем содержание бензола находится в пределах от 20 до 40%, толуола от 15 до 20% и ксилолов от 10 до 15%. Выделение ароматических углеводородов происходит в несколько стадий. Сначала присутствующие в жидких продуктах диены гидрируются до соответствующих олефинов. Затем очищенный продукт подвергается перегонке с разделением на первую, основную фракции и остаток. Основная фракция, кипящая в интервале от 50 до 150°C подвергается обработке водородом; при этом олефины гидрируются до алканов и удаляются серусодержащие соединения. Ароматические углеводороды затем разделяются экстрактивной перегонкой или экстракцией жидкость—жидкость. В обоих случаях в качестве растворителя используется *N*-метилпирролидон.

До 1961 г. как в Европе, так и в США нафталин получали исключительно из каменноугольной смолы. Однако, после 1961 г. производство нафталина из нефти стало непрерывно возрастать и в 1965 г. в США ~43% нафталина было получено переработкой нефти.

Исходными продуктами для нефтехимического производства нафталина являются высококипящие фракции риформинг-процессов, газойль (легкое дизельное топливо) каталитических крекинг-процессов и побочные продукты пиролиза при производстве олефинов [122]. Эти смеси, содержащие в основном нафталин и его гомологи, подвергаются дезалкилированию. В процессе Hydroal [123] Asland Oil and Refining Company, а также Universal Oil Products исходный продукт, полученный из тяжелых фракций риформинга, дезалкилируется избытком водорода над катализатором окись хрома—окись алюминия высокой степени чистоты, содержащего, однако, контролируемое количество натрия. Образующийся таким образом нафталин обрабатывается на глиноземном катализаторе для удаления олефинов и затем перегоняется. Аналогичный каталитический процесс используется в способе Unidak Union Oil Company в Калифорнии [124].

Способы термического дезалкилирования были разработаны Sun Oil Company [122, 124] и фирмой Atlantic Richfield and Hydrocarbon Research [125].

Более сложные конденсированные ароматические углеводороды, которые применяются в промышленности красителей, такие, как пирен и хризен, продолжают получать почти исключительно из

каменноугольной смолы. Другим возможным способом получения этих соединений может быть гидрирование угля, хотя в настоящее время этот способ промышленностью не используется. В частности, коронен может быть получен в виде побочного продукта при гидрировании угля. Было рассчитано, что ~70 т коронена можно получить при переработке 100 тыс. т угля [126].

ЛИТЕРАТУРА

1. H. D. Sauerland, *Brennstoff-Chem.*, **44**, 37 (1963).—2. H. D. Sauerland, M. Zander, *Erdoel Kohle*, **19**, 502 (1966).—3. M. Zander, *Erdoel Kohle*, **19**, 278 (1966).—4. M. Zander, *Chem. Ingr.-Tech.*, **37**, 1010 (1965).—5. O. Kruber, A. Raeithel, G. Grigoleit, *Erdoel Kohle*, **8**, 637 (1955).—6. K. F. Lang, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **7**, № 1, 172 (1966).—7. K. F. Lang, I. Eigen, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **8**, № 1, 91 (1967).—8. Coal Tar Research Association, *The Coal Tar Data Book*, 2nd ed., Gomersal, 1965.—9. H. D. Sauerland, *Erdoel Kohle*, **19**, 503 (1966).—10. H. G. Franck, G. Collin, *Steinkohlenteer: Chemie, Technologie und Verwendung*, Springer, Berlin, 1968.
11. W. Weskamp, W. Dressler, E. Schierholz, *Glueckauf*, **98**, 567 (1962); **103**, 215 (1967).—12. G. Collin, G. Mauhs, *Ullmann*, **16**, 668 (1965).—13. N. J. V. Winkler, *Der Steinkohlenteer und seine Aufarbeitung*, Verlag Glückauf, Essen, 1951.—14. Gesellschaft für Teerverwertung mbH, репр. пат. 767001; пат. ФРГ 956308.—15. Rütgerswerke AG, пат. ФРГ 940165, 948243.—16. *Gas. J.*, **286**, 277 (1956).—17. Société pour l'Exploitation des Procédés Ab-der-Halden, англ. пат. 961237; фр. пат. 876795.—18. L. B. Mayoh, *Gas Times*, **84**, 141 (1955).—19. W. Fritz, *Gas-Wasserfach*, **100**, 1217 (1959).—20. *Gas World*, **149**, 734 (1959); **151**, 323 (1960).
21. B. E. A. Thomas, J. G. D. Molinari, *Gas J.*, **304**, 19 (1960).—22. P. von Løyen, O. M. Stührmann, *Erdoel Kohle*, **13**, 758 (1960).—23. H. S. Turnbull, *Blast Furnace Steel Plant*, **50**, 411 (1962).—24. В. Е. Привазов, Я. П. Исаенко, В. Н. Новиков и др., *Кокс и химия*, № 12, 34 (1964).—25. Л. Н. Ермолов, *Кокс и химия*, № 8, 36 (1966).—26. D. McNeil, *Coal Carbonization Products*, Pergamon Press, Oxford, 1966.—27. Пат. ФРГ 844440.—28. W. Urban, *Erdoel Kohle*, **4**, 279 (1951).—29. W. Grothe, *Erdoel Kohle*, **6**, 450 (1953).—30. H. Novak, H.-G. Liebich, *Brennstoff-Chem.*, **35**, 308 (1954).
31. H. Nonnenmacher, O. Reitz, P. Schmidt, *Erdoel Kohle*, **8**, 407 (1955).—32. F. Trefny, *Tech. Mitt. Krupp*, **48**, 223 (1955).—33. E. Boye, *Chem.-Ztg.*, **80**, 279 (1956).—34. M. Höring, E. E. Donath, *Ullmann*, **10**, 555 (1958).—35. F. Sonntag, *Erdoel Kohle*, **13**, 752 (1960).—36. J. B. Lane, *Coke Gas*, **492** (1961).—37. F. Trefny, *Erdoel Kohle*, **8**, 874 (1955).—38. J. A. Weedmann, R. A. Findlay, *Petrol. Refiner*, **37**, № 11, 195 (1958).—39. D. L. McKay, G. H. Dale, J. A. Weedmann, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 197 (1960).—40. E. Weingaertner, *Ullmann*, **18**, 733 (1967).
41. A. K. Logwinuk, L. Friedman, A. H. Weiss, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, № 4, 20 (1964).—42. W. Rühl, *Ullmann*, **6**, 675 (1955).—43. C. L. Dunn, *Hydrocarbon Process Petrol. Refiner*, **43**, 150 (1964).—44. E. Guccione, *Chem. Eng.*, **73**, № 14, 78 (1966).—45. Rütgerswerke AG, пат. ФРГ 850006.—46. A. Dieckmann, R. Kubicka, *Phenole und Basen*, Akademie Verlag, Berlin, 1958.—47. R. Oberkobusch, *Brennstoff-Chem.*, **40**, 145 (1959).—48. Gesellschaft für Teerverwertung mbH, пат. ФРГ 1012603, 951931, 1023040.—49. Rütgerswerke und Teerverwertung AG, пат. ФРГ 1218450.—50. L. Kuczyński, A. Nagowski,

Przemysl Chem., 34, № 11, 190 (1955).

51. Metallgesellschaft AG, заявка на пат. ФРГ 1068724, 1144286, 1101435; пат. ФРГ 1094758, 1138066, 1172270, 1175249, 1196208. — 52. Rütgerswerke AG, пат. ФРГ 925350; заявка на пат. ФРГ 1150995, 1157236. — 53. P. V. Clifton, W. H. A. Webb, Ind. Chemist, 32, 526 (1956). — 54. K. A. Adey, Gas, J., 303, 475 (1960). — 55. Gesellschaft für Teerverwertung mbH, пат. ФРГ 1118797, 1124046. — 56. Rütgerswerke AG, заявка на пат. ФРГ 1153027. — 57. Rütgerswerke und Teerverwertung AG, пат. ФРГ 1145629. — 58. Rheinlbe Bergbau AG and Heinrich Koppers GmbH, пат. ФРГ 945388. — 59. Gelsenkirchener Bergwerks-AG, пат. ФРГ 966921. — 60. Gelsenkirchener Bergwerks-AG and Heinrich Koppers GmbH, пат. ФРГ 1005050.

61. Heinrich Koppers GmbH and Gelsenkirchener Bergwerks-AG, заявка на пат. ФРГ 1095800. — 62. H. Berge, Gas-Wasserfach, 103, 699 (1962). — 63. Gesellschaft für Teerverwertung mbH, пат. ФРГ 1022573; 1073465; 1138378. — 64. Rütgerswerke AG, пат. ФРГ 824494; пат. США 2790017. — 65. T. G. Woolhouse, J. Appl. Chem. (London), 7, 573 (1957). — 66. J. G. D. Molinari, Ind. Chemist, 37, 323 (1961). — 67. В. Е. Привалов, Б. С. Гуревич, В. М. Беднов, Кокс и химия, № 1, 40 (1965). — 68. The Midland Tar Distillers Ltd., англ. пат. 628403, 630397. — 69. Butler & Co. Ltd., англ. пат. 686166. — 70. Tennants' Tar Distillers and Engineering Supplies Ltd., англ. пат. 755501.

71. Gesellschaft für Teerverwertung mbH, пат. ФРГ 812079, 832155, 908021, 1077665. — 72. UCC, пат. США 2837531, 2916496, 2916497. — 73. Houdry Process Corporation, пат. США 2982771. — 74. Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG, пат. ФРГ 1218451. — 75. J. Jurkiewicz, J. Janczur, H. Laskowska, Koks, Smola, Gas, 3, 42 (1958); 4, 97 (1959). — 76. H. G. Franck, Brennstoff-Chem., 45, 1 (1964). — 77. Gesellschaft für Teerverwertung mbH, пат. ФРГ 839040. — 78. S. Juzwa, Koks, Smola, Gaz, 7, 110 (1962). — 79. Gesellschaft für Teerverwertung mbH, пат. ФРГ 910166, 1051854, 1067817. — 80. Gesellschaft für Teerverwertung mbH, пат. ФРГ 1110644.

81. Gesellschaft für Teerverwertung mbH, пат. ФРГ 966864, 963428, 1081899. — 82. Stamicarbon N. V., англ. пат. 726860. — 83. Л. Д. Глузман, Кокс и химия, № 4, 35 (1958). — 84. Я. П. Исаенко, Т. М. Маркашева, Кокс и химия, № 12, 35 (1958). — 85. Soc. Chimique de Gerland S. A., фр. пат. 976773. — 86. E. Bellet, Comp. Rend. Congr. Ind. Gaz., 68, 859 (1951). — 87. Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG, заявка на пат. ФРГ 1046002. — 88. J. Jurkiewicz, K. Wiszniowski, Koks, Smola, Gaz, 5, 117 (1960). — 89. J. Kula, W. Kuszka, H. Smigielski, Koks, Smola, Gaz., 5, 156 (1960). — 90. R. Sizman, Angew. Chem., 71, 243 (1959).

91. Gesellschaft für Teerverwertung mbH, пат. ФРГ 832156. — 92. Gesellschaft für Teerverwertung mbH, пат. ФРГ 806437, 960895, 1164385. — 93. Rütgerswerke AG, пат. ФРГ 814441. — 94. Л. Д. Глузман, Кокс и химия, № 2, 39 (1959). — 95. Н. Д. Русанова, М. В. Гофтман, З. К. Гордеева, А. Н. Зубок, С. В. Хомутикин, Кокс и химия, № 7, 48 (1961). — 96. В. D. Blaustein, S. J. Metlin, Anal. Chem., 37, 295 (1965). — 97. J. F. Feldman and M. Orchin, пат. США 2590096. — 98. Union Oil Co. of California, пат. США 2967896. — 99. Gesellschaft für Teerverwertung mbH, пат. ФРГ 817150, 963334. — 100. S. Val, Koks, Smola, Gaz, 6, 6 (1961).

101. Л. Д. Глузман, А. Г. Никитенко, ЖПХ, 34, 626 (1961). — 102. J. Szuba, U. Smiezek, Przemysl. Chem., 35, № 12, 610 (1957). — 103. Л. Д. Глузман, А. Г. Никитенко, Р. М. Чин, Кокс и химия, № 1, 52 (1961). — 104. Rütgerswerke und Teerverwertung AG, пат. ФРГ 1189961. — 105. Gesellschaft für Teerverwertung mbH, герм. пат. 760563; пат. ФРГ 807682. — 106. H. G. Franck, Brennstoff-Chem., 36, 12 (1955). — 107. O. Kruber, Bitumen, Teere, Asphalte, Peche, 1, 177 (1950). — 108. L. J. Wood, G. Phillips,

J. Appl. Chem. (London), 5, 326 (1955). — 109. A. Lissner, H. G. Schäfer, J. Prakt. Chem., [4] 273, 230 (1955). — 110. H. G. Schäfer, Freiburger Forschungsh, A51, 35 (1956).

111. E. de Ruiter, Erdoel Kohle, 18, 625 (1965). — 112. Chem. Technologie, eds: K. Winnacker, L. Kuchler, т. 3, Carl Hauser Verlag, Munich, 1959, стр. 250—255; F. Asinger, Einführung in die Petrol-Chemie, Akademie Verlag, Berlin, 1960, стр. 131—138; Brennstoff-Chem., 46, 316 (1965). — 113. Hydrocarbon Process, Petrol. Refiner, 41, № 9, 164 (1962). — 114. D. Read, Petrol. Refiner, 31, № 5, 97 (1952); Oil Gas J., 55, № 35, 117 (1957). — 115. Hydrocarbon Process, Petrol. Refiner, 40, № 11, 236 (1961). — 116. Там же, 40, № 11, 251 (1961). — 117. Там же, 42, № 3, 121 (1963). — 118. Там же, 40, № 11, 298 (1961). — 119. S. Masamune, J. Fukuda, S. Katada, Hydrocarbon Process, Petrol. Refiner, 47, № 2, 155 (1967). — 120. H. W. Haines, Jr., J. M. Powers, R. B. Bennett, Ind. Eng. Chem., 47, 1096 (1955).

121. K. H. Eisenlohr, K. Naumburg, H. G. Zengel, Erdoel Kohle, 20, 82 (1967). — 122. R. B. Stobaugh, Hydrocarbon Process, Petrol. Refiner, 45, № 3, 149 (1966). — 123. D. S. Asselin, R. A. Erickson, Chem. Eng. Progr., 58, № 4, 47 (1952). — 124. Ind. Eng. Chem., 54, № 2, 32 (1962). — 125. S. Feigelman, C. B. O'Connor, Hydrocarbon Process, Petrol. Refiner, 45, № 5, 140 (1966). — 126. P. W. Sherwood, Petrol. Refiner, 29, 106 (1950). — 127. О. М. Чернецов, ЖОХ, 21, 1710 (1951).

Глава XLV

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

Н. Н. Ворожцов

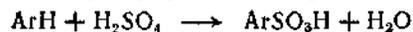
Новосибирский институт органической химии АН СССР

СУЛЬФИРОВАНИЕ

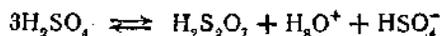
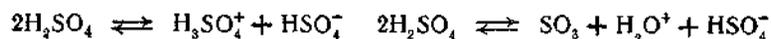
МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Характерной особенностью реакции сульфирования является чрезвычайно резко выраженная зависимость скорости ее от концентрации серной кислоты.

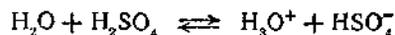
Обычное уравнение сульфирования серной кислотой



позволяло ожидать, что скорость ее будет находиться в линейной зависимости от концентрации серной кислоты. Однако кинетические данные указывают, что снижение скорости реакции при разбавлении серной кислоты водой происходит в значительно большей степени. Например, при уменьшении концентрации H_2SO_4 с 100 до 99,5% отмечено изменение скорости реакции [1] на несколько порядков. Связано это с тем, что добавление к серной кислоте воды меняет ее природу. Безводная 100%-ная серная кислота в небольшой степени (на 0,2—0,3%) ионизирована [2] в соответствии с уравнениями автопротолиза:



Добавление воды к 100%-ной H_2SO_4 приводит вследствие реакции



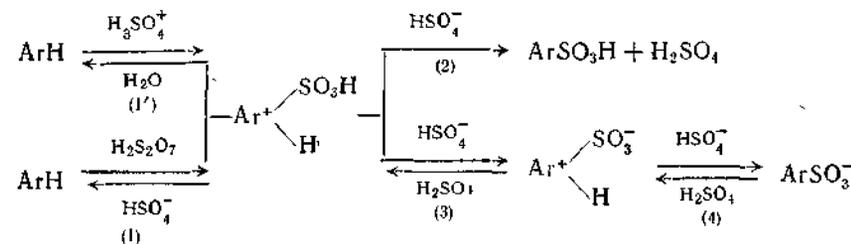
(равновесие которой на 90—94% сминуто вправо) к значительному увеличению концентрации H_3O^+ и HSO_4^- и соответствующему уменьшению концентрации катиона H_3SO_4^+ , SO_3 и $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Изучение кинетики сульфирования *л*-нитротолуола [3], бензола [4] и его гомологов [5] серной кислотой различной концентрации позволило предположить, что и в водной серной кислоте наиболее вероятным сульфлирующим агентом является SO_3 (скорость реакции и концентрация SO_3 приблизительно обратно пропорциональны квадрату концентрации воды). Однако данные по сульфированию хлорбензола [6] и повторный пересмотр кинетических данных

по реакции сульфирования привел к выводу, что в реакции сульфирования, очевидно, участвуют 2 агента сульфирования, являющиеся различно сольватированными молекулами SO_3 . В более концентрированной серной кислоте преобладает воздействие пироксерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{SO}_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$, в более разбавленной (для толуола, например, в 85%-ной и ниже) — катиона H_3SO_4^+ , $\text{SO}_3(\text{H}_3\text{O}^+)$ [7].

Изменение скорости сульфирования ряда веществ с изменением концентрации серной кислоты наиболее хорошо соответствует в определенных пределах активностям $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и H_3SO_4^+ . Для бензола в 79%-ной H_2SO_4 обе активные частицы в одинаковой степени участвуют в сульфировании. Наличие активных частиц позволяет объяснить изменение соотношения скоростей образования отдельных изомеров и тем самым — состава продуктов реакции с изменением концентрации H_2SO_4 . Катион H_3SO_4^+ — менее энергичный сульфлирующий агент и соответственно более селективен. Поэтому разница скоростей образования различных изомеров при его участии больше, чем при сульфировании с участием $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

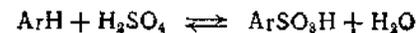
Первоначально в результате взаимодействия ароматического соединения с $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и (или) H_3SO_4^+ обратимо образуется катион ArHSO_3H^+ . Дальнейшее его превращение в сульфокислоту может также идти по двум направлениям:



При концентрации H_2SO_4 ниже 96% определяет скорость сульфирования галогенбензолов стадия (1) и реакция заканчивается через стадии (3) и (4). В более концентрированной серной кислоте лимитирующей стадией становится (4) (уменьшение концентрации HSO_4^-). Соответственно в этих пределах концентрации при сульфировании хлорбензола отмечен некоторый изотопный эффект [6, 8].

Характерной особенностью процесса сульфирования, отличающего его от других реакций замещения, является относительная легкость обратной реакции — процесса гидролиза сульфокислот водной серной кислотой до несодержащего сульфогруппу исходного продукта.

Суммарный процесс при сульфировании в присутствии в реакционной массе воды (из исходной H_2SO_4 или образовавшейся при реакции) должен быть представлен схемой:



Обратимость реакции существенно сказывается на результатах реакции.

Легко видеть, что соотношение изомеров сульфокислот, образующихся при сульфировании в условиях, когда обратная реакция отсутствует, определяется соотношением скоростей замещения отдельных атомов водорода. В то же время при наличии обратной реакции соотношение изомеров при установлении равновесия будет отвечать соотношению констант равновесия соответствующих изомеров [9]. Так как соотношение констант равновесия обычно резко отличается от соотношения констант скоростей реакции сульфирования в различные положения, то это позволяет, соответственно подбирая условия, изменять природу главного продукта реакции.

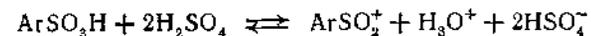
Исследование кинетики гидролиза привело к заключению, что вероятно в реакции участвует анион сульфокислоты. Реакция начинается с протонирования по атому углерода, несущему $-\text{SO}_3^-$, и механизм реакции может быть представлен (с использованием обратных реакций) схемой сульфирования, приведенной выше [8, 10].

Для объяснения изменения изомерного состава сульфокислот при сульфировании — процесса изомеризации сульфокислот — предлагался и внутримолекулярный механизм реакции. Однако то, что изомеризация сульфокислот связана именно с обратимостью реакции сульфирования, доказано в ряде случаев путем применения изотопной метки. Так, исследование превращения *o*-сульфокислоты толуола в *n*-сульфокислоту с применением ^{35}S показало, что в основном процесс происходит с обменом серы со средой. Лишь в незначительной степени изомеризация происходит без обмена со средой. Однако это может быть вызвано «эффектом клетки», а не внутримолекулярностью реакции [11].

Аналогично в 75—78%-ной серной кислоте изомеризация 1-нафталинсульфокислоты в 2-нафталинсульфокислоту сопровождается практически обменом серы [12]. В концентрированной (91%-ной) серной кислоте, как показали опыты с изотопом ^{14}C в кольце, равно, как и с изотопом ^{35}S , наблюдается на 5—6% селективное перемещение сульфогруппы в соседнее β -положение, возможно, связанное с внутримолекулярным механизмом [13]. Немногим больше (на 13—15%) реакция идет без обмена серы со средой [14].

Одним из наиболее существенных побочных процессов при реакции сульфирования, проявляющимся особенно резко, когда процесс необходимо вести в жестких условиях при высоком содержании серного ангидрида или при высокой температуре, является образование соответствующих сульфонов или сульфокислот сульфонов. Наиболее вероятно, сульфоны получаются в результате электрофильного взаимодействия сульфонильного катиона ArSO_2^+ , обра-

зующегося по уравнению



с ароматическим соединением.

В ряде работ и патентов (см. стр. ниже) указывается, что одним из наиболее эффективных методов подавления образования сульфонов является введение в реакционную массу сульфата натрия. Добавление его увеличивает содержание в серной кислоте иона бисульфата и тем самым снижает равновесное содержание SO_3 и скорость сульфирования. Однако концентрация сульфонильного катиона (концентрация которого определяет скорость образования сульфонов) будет снижаться прямо пропорционально квадрату концентрации иона HSO_4^- (в то время, как концентрация SO_3 обратно пропорциональна первой степени концентрации HSO_4^-). Это, естественно, и вызовет при общем снижении скорости реакции относительное уменьшение образования сульфонов.

При сульфировании 100%-ным SO_3 реакция идет по уравнению



без образования воды и серной кислоты. В этом случае образование арилсульфонильных катионов и сульфонов может обуславливаться равновесием:



Для уменьшения образования сульфонов при сульфировании серным ангидридом в растворе SO_2 предложено добавлять карбоновые кислоты [15], фосфорную кислоту [16]. Подобные соединения в этой среде являются основаниями и, образуя бисульфат-ионы с SO_3 подавляют образование арилсульфонильных катионов и тем самым — образование сульфонов.

В некоторых случаях (например, при сульфировании олеумом галогенпроизводных) после сульфирования в реакционной массе кроме самой сульфокислоты может содержаться ее ангидрид $(\text{ArSO}_2)_2\text{O}$ [17]. Ангидриды сульфокислот при действии воды быстро переходят в свободные сульфокислоты.

НЕКОТОРЫЕ ВАЖНЫЕ СУЛЬФОКИСЛОТЫ

Бензолсульфокислота. Сульфирование бензола до бензолмоносульфокислоты посредством слабого олеума предложено осуществлять с применением избытка бензола (до 10%) при 190—255°C под давлением 10—30 кгс/см². Реакция протекает быстро без образования дисульфокислот и сульфонов [18]. Образование сульфонов при сульфировании слабым олеумом предложено уменьшать

добавлением натриевой соли бензолсульфокислоты, проводя процесс в 3 стадии с повышением температуры [19].

В ряде патентов описано получение моносulfокислоты бензола с использованием 100% SO_3 в качестве сульфировющего агента. Сульфирование предлагается вести в среде жидкой SO_2 с добавлением карбоновых кислот [15] или ортофосфорной кислоты [16].

Сульфирование бензола на бензолмоносulfокислоту предлагается вести стабилизированным 100%-ным серным ангидридом (в отсутствие SO_2) с добавлением к реагентам для уменьшения образования sulfонов карбоновых кислот, содержащих 2—8 атомов углерода [20], sulfата натрия [21], обработанной кислотой бентонитовой глины [22] или пиридина [23].

***m*-Бензолдисульфокислота.** При сульфировании бензола в *m*-бензолдисульфокислотуолеумом отмечено образование в качестве побочного продукта 3,3'-дисульфокислоты дифенилсульфона, образующейся как из дифенилсульфона, так и из бензолмоносulfокислоты. *m*-Бензолдисульфокислота в дифенилсульфондисульфокислоту не превращается [24].

Добавление sulfата натрия уменьшает образование дисульфокислоты дифенилсульфона [25]. Указывается, что образование sulfонов при сульфировании 100%-ным SO_3 может быть уменьшено добавлением соединений ртути [26]. Предлагается использовать для получения *m*-бензолдисульфокислоты 100%-ный SO_3 , ведя реакцию в присутствии уже просульфированной массы с добавлением солей натрия [27]. Предложены и непрерывные методы осуществления такого процесса [28].

С другой стороны, предлагается получать бензол-*m*-дисульфокислоту из бензола действием избытка 96%-ной H_2SO_4 при 235°C с отгонкой в вакууме как воды (присутствовавшей и образовавшейся), так и избытка серной кислоты. Указывается, что в остатке после отгонки получается чистая бензол-*m*-дисульфокислота (содержание более 98%) с т. пл. 137°C [29]. Возможна добавка sulfата и бензолсульфоната натрия [30].

Полученная сульфированием бензолсульфокислоты крепким олеумом *m*-бензолдисульфокислота не содержит примеси изомерных дисульфокислот — сульфирование идет только в мета-положение по отношению к sulfогруппе. Однако при очень длительном нагревании в серной кислоте *m*-дисульфокислота переходит в равновесную смесь, содержащую при 235°C около 66% *m*- и 34% *p*-бензолдисульфокислоты. Равновесие достигается в 90%-ной серной кислоте за 200 ч. С увеличением концентрации серной кислоты скорость изомеризации уменьшается [31].

Толуолсульфокислота. Константа скорости реакции сульфирования толуола в 91%-ной H_2SO_4 в 30 раз, а в 79%-ной H_2SO_4 в 110 раз больше, чем бензола [5]. При сульфировании 82,3%-ной H_2SO_4 при 25°C образуется 32% орто-, 2,9% мета- и 65,1% пара-изомера

[32]. С увеличением концентрации серной кислоты до 95,3% количество орто-изомера возрастает до ~50%. Образование пара-изомера уменьшается при понижении температуры реакции ниже 10°C. При применении серного ангидрида вместо серной кислоты количество пара-изомера увеличивается (до 91%) [33].

Изучено влияние различных факторов на соотношение изомеров при сульфировании толуола [34]. При высокой температуре соотношение изомеров определяется уже термодинамическими факторами и главным продуктом становится наиболее устойчивая *m*-толуолсульфокислота. Так, сульфуруя 74%-ной H_2SO_4 при 141°C получают sulfомассу, содержащую 3,2% *o*-, 69,6% *m*- и 37,2% *p*-толуолсульфокислоты [35].

Изучена кинетика сульфирования *p*- и *o*-толуолсульфокислот концентрированной H_2SO_4 и слабым олеумом в 2,4-толуолдисульфокислоту. В этом случае при 25°C изомеризации *o*-толуолсульфокислоты практически не происходит. При 65°C изомеризация ее составляет ~27% дисульфирования [1, 36].

p-Толуолсульфокислоту, свободную от изомеров, предлагается получать сульфированием толуола 98%-ной H_2SO_4 в присутствии KHSO_4 [37]. Можно сульфировать толуол раствором SO_3 в SO_2 с добавкой ледяной уксусной кислоты (для уменьшения образования sulfонов) [38]. При непрерывном осуществлении этого процесса удается получить *p*-толуолсульфокислоту, содержащую в качестве примеси менее 4% орто-изомера [39].

p-Толуолсульфокислоту из смеси изомеров, полученной сульфированием толуола 96%-ной H_2SO_4 , предложено выделять в виде кристаллического моногидрата разбавлением водой после удаления нейтральных примесей экстракцией толуолом или другими растворителями [40]. Для выделения *p*-сульфокислоты из смеси, свободной от H_2SO_4 и содержащей, главным образом, *m*- и *p*-толуолсульфокислоты, водный раствор предлагается насыщать ниже 0°C хлористым водородом [41].

Нафталинсульфокислоты. Исследование кинетики реакции нафталина с серной кислотой показало, что скорость сульфирования нафталина 79%-ной H_2SO_4 при 25°C в 80 раз больше скорости сульфирования бензола, а в 83,4%-ной серной кислоте — в 43 раза. Соотношение скоростей образования изомеров 1- и 2-моносulfокислоты меняется от 5,9 до 4,1 с увеличением концентрации серной кислоты от 75 до 95% при 25°C. С повышением температуры (при постоянной концентрации серной кислоты) это отношение уменьшается [42] с 5,2 при 0,5°C до 3,3 при 70°C (95,2%-ная H_2SO_4).

1-Нафталинсульфокислоту (для последующего нитрования на 1,5- и 1,8-нитросульфокислоты) предложено получать непрерывным методом в три стадии с повышением температуры от 25—35°C в первой до 45—55°C в третьей стадии и соответствующем снижении концентрации H_2SO_4 с 93—97% до 87—90% [43].

1-Нафталинсульфокислоту, почти свободную от 2-изомера (содержание его ниже 2%), предлагается получать действием на нафталин эквимолекулярного количества ClSO_3H в нитробензоле при 25°C и ниже. Из нитробензола выкристаллизовывается 1-нафталинсульфокислота (2-изомер остается в нитробензольном растворе) [44]. Чистую 1-нафталинсульфокислоту предлагается также выделять из сульфомассы, полученной сульфированием моногидратом, в виде соли *о*-толуидина [45]. 1-Нафталинсульфокислота может быть освобождена от примеси 2-нафталинсульфокислоты разбавлением сульфомассы до 90%-ного содержания серной кислотой, в которой заметно растворим лишь 2-изомер [46]. Описана также экстракция 1-изомера изобутиловым и амиловым спиртами [47].

Для получения чистой 2-нафталинсульфокислоты предлагается использовать серную кислоту относительно низкой концентрации (84,5%-ную $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Во время реакции температура снижается от 160 до 155°C. Часть воды, а затем непрсульфированный нафталин отгоняют. Выход 2-нафталинсульфокислоты, практически свободной от 1-изомера, дисульфокислот и сульфонов, 98—100% [48].

Предложено вести сульфирование нафталина и еще более разбавленной (60—70%-ной) серной кислотой с добавлением веществ, способствующих отгонке воды (например, гексана), при температуре, снижающейся от 145 до 128°C. После удаления в вакууме гексана, нафталина и воды остаток выливают в 25—35%-ную H_2SO_4 и охлаждением выкристаллизовывают 2-нафталинсульфокислоту. Фильтрат, содержащий серную кислоту, 1-нафталинсульфокислоту и дисульфокислоты после упаривания до $\frac{1}{3}$ возвращают в процесс. Повторение процесса не приводит к увеличению количества побочных продуктов. 2-Нафтол, полученный из выделенной таким образом 2-нафталинсульфокислоты, содержит всего 0,07—0,08% 1-нафтола [49]. Исследование сульфирования нафталина на 2-нафталинсульфокислоту посредством концентрированной (93%-ной) серной кислотой показало целесообразность добавки сульфата натрия и в этом случае. Таким образом удается снизить образование 1-нафталинсульфокислоты и устранить образование дисульфокислот [50].

Как 1-, так и 2-нафталинсульфокислота медленно реагируют с 95%-ной H_2SO_4 уже при комнатной температуре. Скорость реакции прямо пропорциональна концентрации сульфокислот и значительно (на несколько порядков) ниже, чем у нафталина. При этом у 1-нафталинсульфокислоты скорость реакции примерно в 10 раз меньше, чем у 2-изомера (в 1-изомере положение 5 нафталинового ядра дезактивировано в отличие от 2-изомера) [42]. Использование при сульфировании нафталина олеума и SO_3 позволяет повысить выход 1,5-дисульфокислоты до 75% [51].

Антрахинонсульфокислоты. Осуществление прямого меркурирования антрахинона до моно- и димеркурипроизводных действием на него окиси ртути или основного сульфата ртути в среде полифосфорной кислоты (а также диметилсульфата) является последним звеном в цепи данных, доказывающих, что каталитическое действие ртути связано с первичным образованием 1-меркурипроизводных, далее замещающих ртуть на сульфогруппу [52]. Обнаружено, что и окись таллия (способная также образовывать таллийорганические соединения при взаимодействии с ароматическими соединениями), как и ртуть, катализирует образование 1-антрахинонсульфокислоты.

Образование только 2-антрахинонсульфокислоты в отсутствие ртути обоснованно связывается с большим объемом сульфлирующего агента (чем агентов нитрования или хлорирования), мешающим ему вступить в пространственно затрудненное (кетогруппой) 1-положение антрахинона. Особое влияние пространственных затруднений при сульфировании отмечается и в ряде других случаев. Например, из 1-нафталинсульфокислоты *пери*-дисульфокислота не образуется (в то время как при нитровании 1-нафталинсульфокислоты *пери*-нитросульфокислота — основной продукт) [53]. При сульфировании *трет*-бутиленбензола *о*-сульфокислота совершенно не образуется [54], а в смеси моонитропроизводных *трет*-бутилбензола — 16% *о*-нитросоединения и т. д. [55].

Ранее считалось, что в каждое из бензольных колец антрахинона не удается ввести более одной сульфогруппы. Теперь установлено, что при сульфировании 2,6- и 2,7-антрахинондисульфокислот с добавлением больших, чем обычно количеств ртути (3—4%) в течение многих часов при 130—200°C удается получить 1,3,5,7- и 1,3,6,8-антрахинонтетрасульфокислоты [56]. Аналогично из 2-хлорантрахинон-3,7- и 3,6-дисульфокислот удается получить 2-хлор-3,5,7-антрахинон- и 2-хлор-3,6,8-антрахинонтрисульфокислоту, также содержащие в одном из ядер две сульфогруппы [57].

Антрахинонсульфокислоты и их соли, выделенные из сульфомассы, полученной при сульфировании в присутствии ртути, содержат заметные количества (до 1%) ртути, токсичность которой затрудняет их дальнейшую переработку. Предложено много способов освобождения сульфокислот от ртути. Так, предлагается добавлять к сульфомассе при 130—140°C поваренную соль или хлорсульфовую кислоту [58]. Раствор 1,8-антрахинондисульфокислоты (после выделения 1,5-изомера) предложено обрабатывать мелко измельченной медью с последующей горячей фильтрацией [59] или обработкой окислителями (KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3) [60]. Растворы 1-антрахинонсульфокислоты предложено обрабатывать Fe или Cu [61], лучше с добавлением к раствору порошка антрахинона в количестве примерно равном содержанию ртути. Выделяющаяся ртуть сорбируется кристаллами антрахинона и хорошо отделяется [62].

Дикалийевую соль 1,8-антрахиондисульфокислоты предложено обрабатывать раствором KI с последующим отделением осадка соли дисульфокислоты от перешедшей в фильтрат ртути [63].

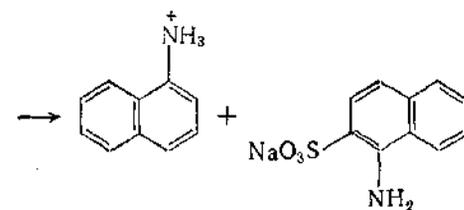
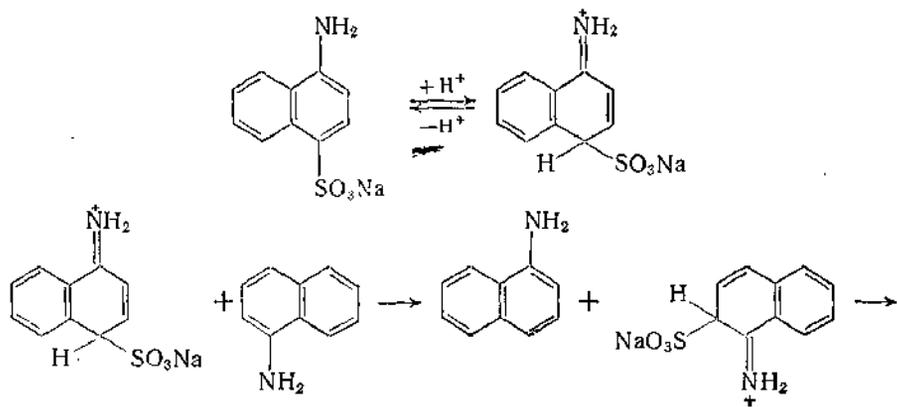
До недавнего времени были известны лишь 7 из 10 возможных дисульфокислот антрахинона. 1,2-Антрахиондисульфокислота получена из 1-хлор-2-нитроантрахинона нагреванием с водным раствором сульфита натрия. Аналогично из 2-хлор-3-нитроантрахинона получена 2,3-антрахиондисульфокислота. 1,3-Изомер получен действием сульфита натрия на 1-бром-3-антрахионсульфокислоту [64].

ТЕРМИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ СОЛЕЙ СУЛЬФОКИСЛОТ

Если для изомеризации сульфокислот в среде серной кислоты может считаться доказанным, что переход сульфогруппы вызван обратимостью реакции и переходом от кинетически обусловленного соотношения изомеров к соотношению, обусловленному термодинамически, то механизм термической изомеризации солей сульфокислот, видимо, должен быть иным.

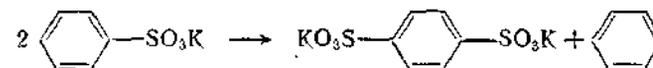
Процесс этот первоначально был открыт для солей amino- и окисульфокислот нафталинового ряда. Таковы превращения соли нафтионовой кислоты в 1-нафтиламин-2-сульфокислоту, 1-нафтол-4-сульфокислоты в 1-нафтол-2-сульфокислоту и некоторые другие [65].

Исследование этих перегруппировок в присутствии $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ показало, что изотоп ^{35}S практически не содержится в продукте изомеризации. Это указывает, что свободная серная кислота или ее кислая соль не являются промежуточным продуктом реакции. Выдвинуто предположение, что реакция изомеризации в случае соли нафтионовой кислоты начинается с присоединения протона к атому углерода, несущему сульфогруппу, с последующей передачей сульфогруппы молекуле нафтиламина. Образующийся кроме 1-нафтил-амин-2-сульфоната 1-нафтиламин вступает в реакцию со следующей молекулой нафтионата [66]:



Относительно недавно осуществлена термическая изомеризация солей незамещенных сульфокислот бензола и нафталина. Так, из динатриевой соли *m*-бензолдисульфокислоты нагреванием ее до 373—600 °С в присутствии катализаторов (соединений ртути, хрома, например HgO или хромокалиевых квасцов) получается *p*-дисульфокислота бензола. Целесообразно процесс вести в атмосфере инертного газа (N_2 , CO_2). Аналогично из соли 2,7-нафталиндисульфокислоты получается 2,6-изомер [67].

Эти и некоторые другие дисульфокислоты могут быть получены и диспропорционированием солей (предпочтительно, натриевых и калиевых) соответствующих моноссульфокислот. Таким образом, предложено получать *p*-бензолдисульфокислоту



4,4'-дифенилдисульфокислоту, 2,6-нафталиндисульфокислоту. В качестве катализаторов диспропорционирования описаны соединения сурьмы [68], хрома, ртути, ванадия и серебра [69] или кадмия, цинка, ртути [70].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФОКИСЛОТ

Современные методы качественного и количественного определения сульфокислот резко отличаются от еще недавно общепринятых. Повсеместное распространение получили различные физико-химические методы. Использование их значительно упростило качественный и количественный анализ сульфомасс и позволило в ряде случаев уточнить ранее имевшиеся данные.

Из этих методов одним из наиболее распространенных является метод бумажной хроматографии сульфокислот [71]. Для проявления обычно используются системы, содержащие кроме воды слабые основания (бикарбонат, пиридин, аммиак) часто с добавкой спиртов (этилового, пропилового, бутилового, амиллового). Иногда применяются и кислые системы, например бутанол—вода, соляная кислота—спирт. Применяется как нисходящая, так и восходящая техника хроматографирования. Хорошие результаты дает и радиальный способ [72]. Уже величина R_f позволяет судить о количестве сульфогрупп — R_f с увеличением числа сульфогрупп снижается,

Известные затруднения встретились при определении положения пятен незамещенных сульфокислот ароматических углеводов — соединения эти малореакционноспособны. Для нафталин-сульфокислот это определение оказалось возможным по флуоресценции при освещении светом с длиной волны 253 нм [73]. Пятна антрахинон- и антраценсульфокислот флуоресцируют в УФ-свете [74]. Антрахинонсульфокислоты могут быть открыты также по цветной окраске после обрызгивания щелочным раствором гидросульфита [71].

Самые различные сульфокислоты могут быть открыты путем нагревания хроматограмм до 200 °С — сульфокислоты вызывают обугливание бумаг и пятна их приобретают темно-коричневый до черного цвет [71]. Общее значение имеет также проявление пинакриптоловым желтым. Пятна самых различных сульфокислот (бензола, толуола, ксилола, нафталина) дают флуоресценцию от желтого и оранжевого до желто-коричневого цвета на светло-зеленом фоне [75].

Сульфокислоты могут быть извлечены из соответствующих пятен и определены количественно тем или иным методом.

Для количественного определения сульфокислот используются различные методы. Для полисульфокислот нафталина с успехом была применена полярография (точность определения $\pm 3\%$) [76]. Полярографически можно определить сульфоны бензольного и нафталинового ряда и их сульфокислоты [77]. Сульфоны в условиях полярографии, очевидно, восстанавливаются до соответствующих сульфидной кислоты и углеводорода [77]. Общее количество сульфокислот в смеси с серной кислотой может быть определено непосредственно дифференциальным потенциометрическим титрованием посредством морфолина, дифенилгуанидина [78] или (лучше) гидроокисью тетраэтиламмония [79] в среде ацетонитрила или ацетона.

Наконец, удобным методом как идентификации, так и количественного определения сульфокислот являются некоторые спектрофотометрические методы, особенно с использованием ультрафиолетовой области поглощения.

Метод этот с предварительным отделением моноссульфокислот от дисульфокислот бумажной хроматографией с успехом использован для анализа продуктов сульфирования нафталина [80].

Зная качественный состав сульфомассы и спектры поглощения каждой из сульфокислот, содержащихся в смеси, по УФ-спектру смеси возможно достаточно быстро и точно определить содержание каждой из компонент. Расчет в этом случае проводится с использованием ЭВМ [81].

Для идентификации и определения содержания в смеси сульфокислот, в частности моно- и дисульфокислот нафталина, возможно использовать и их ИК-спектры, снимая спектр соли сульфокислоты

в таблетках КВг. Необходимо тщательное высушивание образца [82].

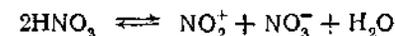
Недавно для идентификации сульфокислот использован и метод протонного магнитного резонанса [83].

НИТРОВАНИЕ

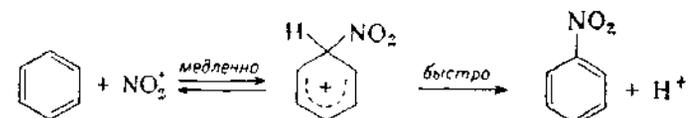
МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ НИТРОВАНИЯ И ОБЩИЕ ЕЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

В настоящее время может считаться твердо установленным, что при нитровании с применением как безводных, так и содержащих воду нитрующих смесей и при нитровании концентрированной азотной кислотой активным агентом нитрования является нитроний-катион NO_2^+ .

В азотной кислоте образование нитроний-катиона идет по уравнению:



Отсутствие кинетического изотопного эффекта при нитровании [84] указывает на двухстадийность процесса, причем стадия отщепления протона является наиболее быстрой, не влияющей на общую скорость процесса. Общепринятой является следующая схема реакции



допускающая промежуточное образование продукта присоединения нитроний-катиона к молекуле ароматического соединения.

Скорость реакции обычно прямо пропорциональна концентрации как ароматического соединения, так и концентрации нитроний-иона. В концентрированной серной кислоте степень превращения азотной кислоты в нитроний-катион велика: так, разбавленный (0,2 M) раствор азотной кислоты в безводной серной кислоте содержит практически весь азот в виде нитроний-катиона. Однако в таком же растворе в 87%-ной серной кислоте лишь 14,7% азотной кислоты находится в виде NO_2^+ [85].

Однако влияние концентрации серной кислоты на скорость реакции связано не только со степенью превращения HNO_3 в NO_2^+ .

При нитровании растворами азотной кислоты в избытке серной кислоты и олеума различной концентрации скорость нитрования минимальна в 100% серной кислоте. При уменьшении концентрации

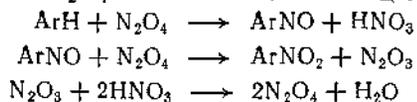
серной кислоты до 90—95% скорость нитрования увеличивается в несколько раз и достигает при некоторой концентрации максимума (при дальнейшем снижении концентрации H_2SO_4 скорость реакции снижается). Аналогично действует добавка ряда солей и пиридина [86]. Вероятным объяснением этого является то, что такого рода добавки уменьшают диэлектрическую постоянную среды. Так как образование указанного выше продукта присоединения нитроний-иона к ароматическому ядру связано с распространением заряда по ядру, то в соответствии с общей теорией влияния растворителя на скорость реакции скорость нитрования должна увеличиваться с уменьшением диэлектрической постоянной среды [87]. При этом до известного предела повышение скорости оказывает более значительный эффект, чем вызванное разбавлением серной кислоты снижение концентрации нитроний-катиона.

Увеличение скорости реакции, нужное при нитровании труднонитруемых соединений, практически осуществляется с использованием смесей, в которых концентрация серного ангидрида выше, чем в моногидрате, например смесей азотной кислоты и олеума [88]. Для особо труднонитруемых веществ предложено использовать смесь SO_3 с HNO_3 [89]. Чрезвычайно активным агентом нитрования являются кристаллические соли нитрония, например $[NC_2^+]PF_6^-$ или $[NO_2^+]BF_4^-$ [90]. Нитрование ими целесообразно вести в инертном органическом растворителе, например тетраметилсульфоне [91]. С помощью солей нитрония были получены нитропроизводные ряда нитрилов [92].

При нитровании азотной кислотой в среде органического растворителя наиболее медленной стадией реакции, при достаточно реакционноспособном ароматическом соединении, является образование нитроний-катиона. В этом случае скорость реакции не зависит от концентрации ароматического соединения [93].

Некоторые высокорекреационные соединения, например эфиры фенолов, легко могут быть пронитрованы разбавленной азотной кислотой обычно в органических растворителях. Механизм реакции здесь, очевидно, другой. На ряде примеров доказано, что для протекания реакции необходимо присутствие в азотной кислоте окислов азота.

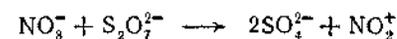
Образование нитросоединения в этом случае, очевидно, идет через стадию нитрозосоединения. Вероятен следующий механизм реакции с участием N_2O_4 как активной частицы:



В результате N_2O_4 при реакции не расходуется — уменьшается концентрация лишь азотной кислоты. Практически вследствие по-

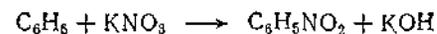
бочных процессов окисления концентрация N_2O_4 увеличивается и соответственно увеличивается скорость реакции [94].

В нескольких работах описано использование для нитрования не азотной кислоты, а ее солей. Так, пропусканием паров бензола, толуола и хлорбензола в расплавленную эвтектическую смесь (т. пл. ее $120^\circ C$) нитратов лития, натрия и калия, к которой добавлено 5% пиросульфата калия для образования NO_2^+ по уравнению



получены (температура расплава $250^\circ C$) соответствующие мононитропроизводные. Интересно, что состав изомеров нитротолуолов и хлорнитробензолов близок к обычному. Из нитробензола при $300^\circ C$ получен *m*-динитробензол, из пиридина — 3-нитропиридин [95].

При освещении рентгеновскими лучами смеси нитрата калия и бензола получается нитробензол. Реакция идет по уравнению



образование щелочи доказано ацидиметрическим титрованием [96].

Предложено также получать нитросоединения замещением на нитрогруппу карбоксильной группы в ароматических карбоновых кислотах нагреванием их с нитратами натрия, меди, никеля и других металлов до $260—360^\circ C$ [97].

Реакция нитрования, как правило, необратима. Высказано предположение, что известные несколько примеров катализируемой кислотой миграции нитрогруппы в производных *o*-нитроанилина [98] и *o*-динитробензола [99] связаны с обратимостью реакции в этих случаях [100]. 9-Нитроантрацен при кипячении с H_2SO_4 в среде трихлоруксусной кислоты образует азотную кислоту и антрахинон (и некоторые другие продукты). Однако антрацена среди продуктов этой реакции не обнаружено [100].

ТЕХНОЛОГИЯ НИТРОВАНИЯ

Общие сведения

В промышленности, использующей в качестве агента нитрования обычно нитрующую смесь, в большинстве случаев (при нитровании углеводородов, их хлорпроизводных) реакционная масса состоит из двух слоев — кислотного и органического. Азотная кислота при этом распределена между двумя слоями и хотя коэффициент распределения азотной кислоты — органический слой/кислота обычно больше единицы, реакция идет преимущественно в кислотном слое [101]. Скорость реакции в кислотном слое в оптимальных условиях очень высока. Например,

для толуола при 55 °С и оптимальной концентрации нитрующей кислоты (например, 40,9 мол. % H_2SO_4 и 11,4 мол. % HNO_3) скорость нитрования составляет в кислотной фазе 2000 мол/(л·ч) [102]. Высказывается предположение, что при обычном гетерогенном нитровании существенное значение имеет также скорость массопередачи [103]. Введение нитрогруппы резко (в 10^5 — 10^7 раз) уменьшает скорость дальнейшей реакции.

Большая скорость реакции, значительное различие в скоростях нитрования (в зависимости от наличия нитрогрупп), увеличение потребности в нитросоединениях привели к тому, что в настоящее время нитрование бензола, толуола, хлорбензола (наиболее крупных по масштабу) преимущественно осуществляется на установках непрерывного действия. Описано много различных систем аппаратов для осуществления непрерывного нитрования. Предлагается осуществлять нитрование с противотоком реагентов: углеводород подается в нижнюю часть реактора, а нитрующая смесь — в верхнюю часть. Соответствующие нитросоединения выводятся сверху, а отработанная кислота — снизу [104]. Предложено осуществлять нитрование противотоком в серии нескольких аппаратов [105].

Большое распространение получили, видимо, системы с параллельным током реагентов, в частности в реакторах, близких по конструкции к аппаратам периодического действия [106]. Подача нитруемого соединения и нитрующей смеси производится в центральную часть нитратора, снабженного быстродействующей мешалкой, вывод нитросоединения и отработанной кислоты через отверстие в верхней части боковой стенки аппарата.

Предложены аппараты непрерывного действия для проведения реакции в тонкой пленке [107], в трубчатых реакторах в условиях турбулентного движения [108] и некоторые другие [109]. Непрерывное нитрование в тех случаях, когда получается твердый нитропродукт, рекомендовано вести с добавлением растворителя с тем, чтобы реакционная масса оставалась жидкой [110]. При непрерывном нитровании (бензола, толуола) предложено осуществлять рециркуляцию большей части реакционной массы через нитратор [111]. Предложено вести непрерывное нитрование одной азотной кислотой (70 %-ной) при высокой температуре (100—120 °С) [112]. При периодическом нитровании предложено вводить нитруемое вещество (бензол, толуол, анизол, хлорбензол) в содержащий безводную нитросмесь реактор в виде паров с газом-носителем (N_2 , CO_2) [113].

Отделение нитросоединений от отработанной кислоты происходит в сепараторах также непрерывного действия. Тангенциальная подача реакционной смеси в слой эмульсии приводит его во вращение и обеспечивает расслаивание. Указывается, что при непрерывном разделении расслаивание облегчается и ускоряется до-

бавлением третичного октиламина (2-амино-2,4,4-триметилпентана) в количестве 0,0025—0,015% от веса нитросоединения [114].

Получаемую при разгонке нитросоединения первую фракцию, содержащую обычно исходный углеводород и нитрующиеся примеси (нитрование большей частью ведут с недостатком HNO_3), предложено возвращать в процесс. Алифатические примеси не накапливаются — они расходуются вследствие окисления при нитровании [115].

Очистку от обычно содержащихся в нитросоединениях примесей кислого характера (нитрофенолов) предложено осуществлять с использованием ионообменных смол [116]. Разделение смесей изомеров кристаллизацией наиболее высокоплавкого изомера предложено осуществлять в аппаратах с ребристыми трубами при циркуляции смеси снаружи труб параллельно их оси [117]. Очистку твердых полинитросоединений (динитробензола, тринитротолуола, динитрохлорбензола) предложено осуществлять кристаллизацией из азотной кислоты [118].

Нитрование бензола

Получение нитробензола. Предложено для устранения потерь нитробензола и азотной кислоты обрабатывать отработанную кислоту посредством бензола и направлять затем на нитрование полученную смесь, содержащую нитробензол и бензол [119].

Азотная кислота заметно растворима в нитробензоле. Коэффициент распределения ее между нитробензолом и серной кислотой повышается с концентрацией H_2SO_4 (для 74,5 %-ной H_2SO_4 он равен 1,9) [101]. Для устранения потерь азотной кислоты с нитросоединением рекомендуется извлекать азотную кислоту из нитробензола посредством денитрованной отработанной кислоты с последующим действием на эту кислоту бензола и направлением смеси бензола и нитробензола в процесс [120].

По новому методу получения нитробензола (очевидно, сомнительной практической ценности) нитрование осуществляется нагреванием бензола с водными растворами нитрата меди или серебра под давлением до 250—360 °С [121]. Особо чистый нитробензол для использования в ячейках Керра как модулятор света предложено получать вымораживанием и зонной плавкой [122].

Получение динитробензола. Изучение изомерного состава динитробензола, полученного нитрованием нитробензола азотной кислотой в избытке серной кислоты показало, что при повышении температуры реакции от 0 до 40 °С содержание *o*- и *p*-динитробензолов возрастает соответственно с 4,75 и 1,39% до 6,74 и 2,35% [123]. Скорость нитрования нитробензола нитрующей смесью в $6 \cdot 10^{-8}$ раз ниже, чем бензола [124].

Для получения динитробензола с повышенным содержанием мета-изомера рекомендуется вести нитрование в две стадии, с использованием во второй стадии нитрующей смеси, содержащей 20% HNO_3 и 2% H_2O [125].

m-Динитробензол для получения почти бесцветного, устойчивого при хранении *m*-фенилендиамина после обычной очистки сульфитом натрия обрабатывают в расплавленном состоянии водой с поверхностно-активными веществами с последующим охлаждением до температуры ниже температуры плавления *m*-динитробензола [126].

При нитровании нитробензола в присутствии окиси ртути получено 26% *o*- и 24% *m*-динитробензола. *o*-Динитробензол получен с выходом в 91% при действии концентрированной азотной кислоты из *o*-нитрофенилртутихлорида [127].

Нитрование толуола

Получение моонитротолуолов. Кинетика моонитрования толуола нитрующей смесью детально изучена на лабораторной установке непрерывного действия. Реакция идет в основном в кислотной фазе [102]. Наличие нитрозилсерной кислоты в количестве до 4% увеличивает скорость нитрования [128].

Количество *m*-нитротолуола в смеси изомеров, определенное методом изотопного разбавления, составляет при температуре нитрования 0°C 2,08%, при 30°C — 3,44%, при 45°C — 4,18% и при 60°C — 4,70%. Совпадающие результаты дает определение методом ИК-спектроскопии; в смеси, полученной при 30°C, найдено 3,45% *m*-, 44% *n*-, 52,5% *o*-, а также следы 2,4-динитротолуола [129].

В связи с большой потребностью в *n*-нитротолуоле (для *n*-нитробензойной кислоты, динитростильбендисульфокислоты и т. д.) запатентован ряд способов нитрования толуола, позволяющих увеличить содержание *n*-нитротолуола в смеси изомеров, получаемой при нитровании. Так, при проведении нитрования толуола азотной кислотой в присутствии обезвоженной ионообменной смолы (полимерной сульфокислоты) отношение орто-изомер/пара-изомер удается снизить до 0,91 (обычно оно 1,2—1,7) [130]. Для такого изменения ориентации требуется применять значительные количества смолы — 5—7 г на 1 г азотной кислоты (толуол применяется в избытке).

При повышении температуры нитрования выше 50°C в продуктах реакции появляется фенилнитрометан. При 100°C количество его уже равно количеству *o*-нитротолуола. Причиной изменения ориентации считается то, что нитрование идет ионной парой NO_2^+ [сульфонат], большой размер которой вследствие стерических препятствий уменьшает орто-замещение [131].

Предлагается нитровать толуол смесью азотной кислоты с ароматическими моно- и полисульфокислотами [132] (указываемое в этом патенте соотношение изомеров близко к найденному при нитровании нитрующей смесью) [129], алкилнитратами с полифосфорной кислотой (с неопентилнитратом получено до 65% пара- и 32,5% орто-изомера) [133], нитратом целлюлозы и азотной кислотой в присутствии ртути (до 77% *n*-нитротолуола) [134], нитратами металлов, например NaNO_3 , в присутствии AlCl_3 или FeCl_3 (60% *n*-изомера) [135]. В то же время нитрование толуола в присутствии щелочных фторидов в HF [136а] или ацетонитрила увеличивает отношение орто-изомер/пара-изомер до >2 [136б].

При нитровании толуола обычной нитрующей смесью всегда побочно образуются соединения кислотного характера (0,5—2% от моонитротолуола). Основная составляющая их (70—80%) — 2,6-динитро-*n*-крезол. Установлено наличие также двух моонитро-*o*-крезолов, динитро-*o*-крезола, моонитро- и тринитро-*m*-крезола, моонитро-*n*-крезола, *n*-нитрофенола, 2,4-динитрофенола и 3-нитро-4-оксибензойной кислоты [137].

Получение динитротолуолов. Моонитротолуол специально для дальнейшей переработки в динитротолуол с высоким отношением 2,4-/2,6-изомеров предложено получать в системе из двух реакторов, в первом имеется избыток HNO_3 [138]. При нитровании выделенного *o*-нитротолуола непрерывным методом получается смесь 2,4- и 2,6-динитросоединений в соотношении 2:1 [139]. Динитротолуол предлагается получать непрерывным нитрованием толуола в системе из нескольких нитраторов [140] или непрерывным нитрованием нитротолуолов [141]. При проведении нитрования толуола в две стадии до динитротолуола (без разделения изомеров моонитротолуола) соотношение 2,4- и 2,6-изомеров равно 4:1 [142].

В одну стадию предложено получать динитротолуол из толуола действием на него смесью концентрированной 98,6%-ной HNO_3 и BF_3 [143]. После разделения органического и кислотного слоев предложено извлекать динитротолуол из кислотного слоя обработкой этилендихлоридом или пропилендихлоридом в экстракторах непрерывного действия [144]. Сырой динитротолуол предложено для очистки промывать водой, затем разбавленным 1% раствором едкого натра при 70°C и снова водой [145].

Из эвтектической смеси с 2,4-динитротолуолом 2,6-изомер можно получить кристаллизацией после добавления анилина или его *N*-метильных производных с последующим охлаждением ниже 0°C [146].

Производство смеси 2,4- и 2,6-динитротолуолов сейчас осуществляется в больших размерах для последующего превращения в диизоцианаты, применяемые для синтеза полиуретанов.

Известное практическое значение сейчас имеет нитрование одного из высших гомологов бензола — мезитилена. Для уменьшения

смолообразования целесообразно удалять из нитрующей смеси окислы азота добавлением при нитровании $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ или мочевины [147]. Нитромезитилен восстанавливают до мезидина, находящего применение в производстве кислотных антрахиноновых красителей.

Нитрование хлорпроизводных

Нитрование хлорбензола. Как и в случае нитротолуолов, из нитропроизводных хлорбензола наибольшим спросом пользуется *n*-нитрохлорбензол. В связи с этим, в ряде патентов описываются условия нитрования, позволяющие повысить образование паранитроизомера. Предлагается вести нитрование (как и толуола) азотной кислотой в присутствии ионообменных смол [130], сульфокислот [148], смесью HNO_3 с уксусным ангидридом (необходимо указать на большую опасность работы с чистым ацетилнитратом [149]) в присутствии каталитических количеств серной кислоты в растворе хлоралифатических растворителей, например CCl_4 , $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ и т. п. (до 85% пара-изомера [150]), а также при нитровании обычной нитрующей смесью добавлять карбоновые кислоты (например, уксусную — в образующейся смеси 74,2% пара-изомера) [151] или не нитрующиеся амины, предпочтительно первичные алифатические амины с NH_2 -группой у третичного



атома углерода (типа R—C—NH_2) или третичные циклические амины

(пиридин, 73—74% пара-изомера) [152].

О влиянии температуры и концентрации отбросной кислоты на соотношение изомеров см. [153].

Из смеси с орто-изомером *n*-нитрохлорбензол предложено выделять нагреванием с анилином до 175°C. Орто-изомер дает 2-нитродифениламин, *n*-нитрохлорбензол не реагирует [154].

m-Нитрохлорбензол предложено выделять из продуктов нитрования (после отделения пара- и орто-изомеров) разгонкой [155].

Чистый *n*-нитрохлорбензол предложено получать из *n*-хлорбензолсульфокислоты действием N_2O_4 при 150—180°C [156].

2,4,6-Тринитрохлорбензол может быть получен из 2,4-динитрохлорбензола нагреванием его до 140—170°C с пиросульфатом нитрония (70% SO_3 , 30% HNO_3) [157].

Нитрование полихлорпроизводных бензола. При нитровании *o*-дихлорбензола получается смесь 1,2-дихлор-3-нитробензола и 1,2-дихлор-4-нитробензола. Из нее 1,2-дихлор-4-нитробензол можно выделить обработкой 7—13% олеумом, сульфлирующим лишь 1,2-дихлор-3-нитробензол [158].

Динитро-1,2,4-трихлорбензол может быть получен из 1,2,4-трихлорбензола нитрованием избытком безводной или содержащей SO_3 нитрующей смеси при 100—150°C [159].

Нитрование *n*-хлортолуола. Для уменьшения образования динитропроизводных (опасных при дистилляции) *n*-хлортолуол предлагается нитровать в присутствии алифатических дихлорпроизводных, например дихлорэтана. Количество 2-нитро-4-хлортолуола при этом увеличивается до 72,5% (вместо 65%) [160]. Содержание динитросоединений в смеси моонитропроизводных *n*-хлортолуола может быть уменьшено (например, с 0,4% до 0,1%) обработкой смеси посредством воднощелочного раствора окислителя, например $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, O_2 , H_2O_2 , KMnO_4 [161].

Нитрование нафталина и его производных

При нитровании нафталина азотной кислотой в уксусном ангидриде соотношение 1- и 2-изомеров нитронафталина равно 10 (при 0—20°C) [162]. Нитрование в ацетонитриле дает лишь 1-нитронафталин [1366].

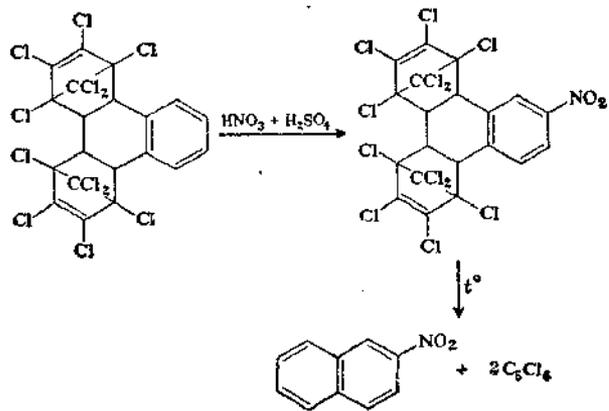
Чтобы устранить размол нафталина, предлагается нитровать расплавленный нафталин при температуре не выше 95°C. Повышение температуры увеличивает количество 2-изомера [163].

1-Нитронафталин может быть получен в стеклянной колонке непрерывного действия реакцией в противотоке с N_2O_4 при 180°C. Очистка перегонкой при 0,25 мм рт. ст. и 142—145°C [164]. 1-Нитронафталин получен также нагреванием нафталина с нитратами Al, Mn, Fe [165]. Очищать нитронафталин предложено промывкой раствором соды и H_2O_2 с последующей азеотропной перегонкой с этиленгликолем [166].

При нитровании 1-нитронафталина азотной кислотой, нитрующей смесью с добавкой уксусного ангидрида или BF_3 и уксусной кислоты 1,5- и 1,8-динитронафталины образуются в обычном соотношении (1:2) [167]. В то же время при нитровании нафталина комплексом $\text{BF}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ в нитроэтаноле образуется больше 1,5-динитронафталина — отношение 1,5- и 1,8-изомеров равно 1,5:1 [168]. Смесь динитронафталинов также с преобладанием 1,5-изомера предложено получать нитрованием в CCl_4 в присутствии ионообменной смолы [130] или в растворе ацетонитрила [1366]. Смесь 1,5- и 1,8-динитронафталинов может быть разделена перекристаллизацией из диметилформамида [170], дихлорэтана [169], циклогексанона [171]. Предложена для этой цели и противоточная экстракция системой растворителей [172].

2-Нитронафталин предложено получать нитрованием продуктов присоединения 2 моль гексахлорциклопентадиена к нафталину с

последующим термическим разложением продукта нитрования [173].



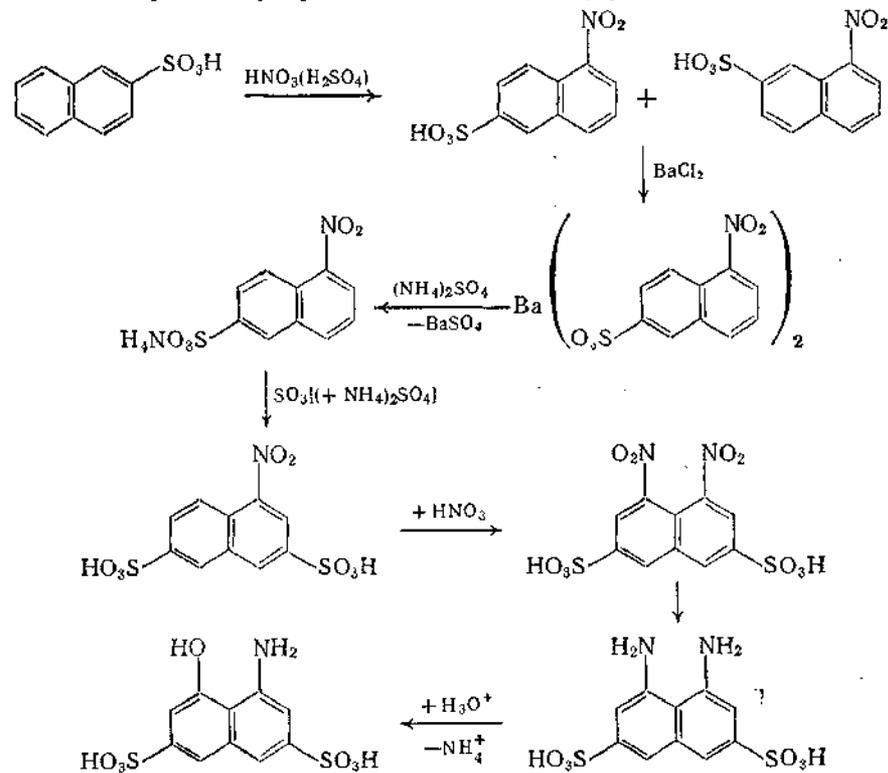
Динитрованием продукта присоединения с последующим разложением получены 2,3-динитро- и 1,3-динитронафталины [174]. Из 2-нитронафталина дальнейшим нитрованием получены 1,6- и 1,7-динитронафталины [175].

Исследование нитрования 1-нафталинсульфокислоты показало, что кроме главных продуктов (1,8- и 1,5-нитронафталинсульфокислот) при реакции образуются нитросульфокислоты, содержащие нитрогруппу во всех остальных свободных положениях нафталинового ядра (кроме положения 2). При нитровании 1,5-дисульфокислоты нафталина образуются ее 3- и 4-нитропроизводные. Из 1,7-дисульфокислоты — 3-, 4-, 5-, 6- и 8-нитропроизводные и из 2,7-дисульфокислоты — все три возможные нитронафталин-2,7-дисульфокислоты [176].

При нитровании нафталин-1,5-дисульфохлорида безводной нитрующей смесью получено его 3-нитропроизводное [177].

Получающуюся при нитровании нафталин-2-сульфокислоты смесь 1-нитронафталин-6- и 1-нитронафталин-7-сульфокислот предложено разделять (после освобождения от серной кислоты обработкой мелом) осаждением 1,6-изомера в виде бариевой соли (добавлением к раствору хлористого бария в количестве, несколько превышающем эквивалентное 1,6-изомеру). Отфильтрованную бариевую соль 1-нитронафталин-6-сульфокислоты переводят в аммониевую или калиевую соль (добавлением соответствующего сульфата), которые выкристаллизовывают после упаривания. Выход 24% от теоретического. Фильтрат после отделения бариевой соли 1,6-изомера восстанавливают обычным образом и из него выделяют ценную для получения азокрасителей 1-нафтиламин-7-сульфокислоту.

1-Нитронафталин-6-сульфокислоту сульфатируют 66%-ным олеумом (с добавлением сульфата аммония) и полученную 1-нитронафталин-3,6-дисульфокислоту, не выделяя из смеси, нитрованием переводят в 1,8-динитронафталин-3,6-дисульфокислоту. Восстановлением динитрокислоты получают 1,8-диаминонафталин-3,6-дисульфокислоту (выход ее равен 88% от веса аммониевой соли 1-нитронафталин-6-сульфокислоты). Диаминодисульфокислоту известным образом превращают в Аш-кислоту [178]:



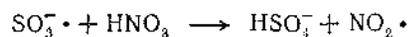
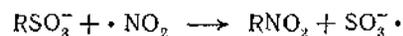
При нитровании 2-нафтиламин-1-сульфокислоты (кислоты Тобисаса) получено 80—85% 8-нитро- и 20—15% 5-нитро-2-нафтиламин-1-сульфокислоты. Гидролизом этих соединений получены 8-нитро- и 5-нитро-2-нафтиламины [179].

Нитрование антрахинона и его производных

Предложены новые методы получения чистого 1-нитроантрахинона продолжительным (до 100 ч) действием на антрахинон концентрированной азотной кислоты (90—100%-ной) при 20—25 °C (выход 95—99%) [180] или действием на антрахинон нитрата калия

в безводном фтористом водороде при 60°C под давлением [181]. При нитровании 1,4-дигидроантрахинона получен нитрат 1,2,3,4-тетрагидро-2-окси-3-нитроантрахинона. При обработке его минеральной кислотой в уксусной кислоте и последующем окислении получен 2-нитроантрахинон [182]. Нитрованием 2,3-дигалоген-1,2,3,4-тетрагидроантрахинона с последующим действием щелочи получена смесь 1- и 2-нитроантрахинонов [183]. Нитрованием 1-метилантрахинона получен 1-метил-4-нитроантрахинон, т. пл. 261,1—261,5°C [184].

Сульфогруппа в моно- и дисульфокислотах антрахинона может быть гладко заменена на нитрогруппы нагреванием их с 5—10%-ной азотной кислотой до 240—250°C в запаянных трубках. Таким образом были получены чистые 1- и 2-нитроантрахиноны и 1,5- и 1,8-динитроантрахиноны. Реакция, очевидно, идет по цепному радикальному механизму по уравнениям [53, 185]:



АНАЛИЗ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

В анализе смесей нитропроизводных, обычно получающихся в результате нитрования, в настоящее время значительное распространение нашли различные формы хроматографии. Так, для разделения и количественного определения нитропроизводных нафталина [167], нитросоединений кислотного характера, образующихся вследствие побочных реакций, при нитровании толуола [137] с успехом использована хроматография на колонках с окисью алюминия.

Используется тонкослойная хроматография, в частности на смеси силикагеля и гипса [186].

Большое распространение получила бумажная хроматография. Она, например, использована для анализа смеси нитротолуолов (после восстановления до толуидинов) [187]. Без восстановления разделены на бумаге динитропроизводные бензола, нафталина и антрахинона. Детекция пятен осуществлялась при помощи УФ-лампы после обработки флуоресцеином [167, 188]. При помощи бумажной хроматографии в техническом 1-нитронафталине обнаружены 2-нитронафталин, 1,5- и 1,8-динитронафталины и 2,4-динитронафтол [189].

Широко используется газо-жидкостная хроматография для определения состава смеси продуктов нитрования толуола с использованием в качестве стационарной фазы 2,4,7-тринитрофлуоренона или (лучше) аписона L [190]. Газо-жидкостная хроматография позволила точно определить состав смеси изомеров динитробензола [123], смеси изомеров мононитробифенила [191].

В ряде случаев для анализа смесей нитросоединений использовалась ИК-спектроскопия, например, для определения состава смеси нитропроизводных хлорбензола [192], смеси мононитротолуолов [133, 193]. В последнем случае применение ИК-спектроскопии дало практически такие же цифры, как и требующий много времени метод изотопного разбавления [129].

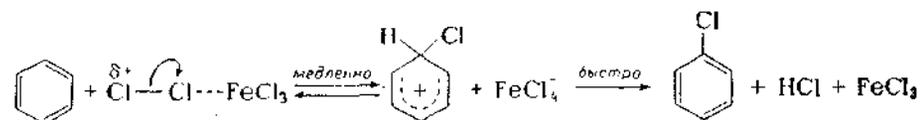
Применяется для анализа нитросоединений и полярография, позволяющая (в отличие от ИК-спектроскопии) обнаружить примеси, содержащиеся в самых малых количествах, например примесь динитробензола к техническому нитробензолу [194]. Полярографически проанализирована смесь моно- и динитроксилолов [195].

Легкость полярографического восстановления нитросоединения коррелируется с легкостью их восстановления обычными восстановителями [196].

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

При обычной или несколько повышенной температуре чистый бензол в темноте не реагирует с молекулярным хлором — наиболее обычным и доступным агентом хлорирования. Однако энергичная реакция замещения атомов водорода ядра происходит при добавлении к реакционной массе катализаторов. В качестве таковых большей частью применяются хлориды металлов, растворимые в хлорируемом соединении [197]. Возможно осуществление хлорирования с использованием и нерастворимых катализаторов, например Al_2O_3 [198], алюмосиликатов [199]. В присутствии FeCl_3 реакция хлорирования является гомогеннокаталитической [200]. Вероятно, гомогеннокаталитической является реакция и в присутствии других хлоридов металла. Механизм действия катализаторов не может считаться твердо установленным. Наиболее вероятным является предположение, что катализатор взаимодействует с молекулой хлора, поляризуя ее, после чего поляризованная таким образом молекула хлора реагирует с молекулой ароматического соединения с образованием положительно заряженного продукта присоединения катиона хлора. Например, при использовании в качестве катализатора хлорного железа схема реакции может быть представлена следующим образом:



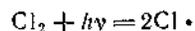
В следующей стадии реакции, обычно более быстрой, отщепляется протон и образуются продукт замещения, хлористый

водород (за счет взаимодействия протона с ионом FeCl_4^-) и регенерируется катализатор. Аналогично можно представить поляризацию молекулы хлора и другими катализаторами.

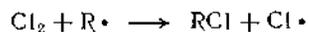
Хлорирование отличается от сульфирования и нитрования тем, что введение в ядро атома хлора лишь незначительно (в случае бензола, например, примерно в 8 раз) уменьшает скорость дальнейшей реакции. Поэтому в отличие от других реакций замещения при хлорировании продукт реакции может содержать значительные количества продуктов дальнейшего замещения. В тех случаях, когда получение таких продуктов нежелательно, реакцию часто прекращают при наличии в реакционной массе значительных количеств исходных продуктов.

Кроме замещения в ядро имеет практическое значение и получение хлорпроизводных за счет замещения атомов водорода в боковой цепи толуола и других гомологов бензола. Механизм реакции здесь совершенно иной. Реакция эта инициируется облучением и введением в реакционную массу веществ, образующих радикалы. Все это характерно для реакций радикального характера и агентом реакции здесь, очевидно, является атом хлора.

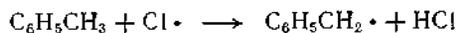
Атомарный хлор образуется из молекулы хлора или в результате поглощения кванта света



или в результате реакции с радикалом



Атомы хлора вызывают далее цепную реакцию по схеме:



Установлено, что с повышением температуры квантовый выход при фотохимическом хлорировании повышается. Так, в случае хлорирования толуола при -80°C каждый поглощенный квант вызывает вступление в реакцию 25 молекул хлора, а при 20°C квантовый выход достигает $8 \cdot 10^4$ [201].

При хлорировании в боковую цепь необходимо тщательное устранение железа и других металлов, хлориды которых катализируют замещение атомов водорода ядра. Обусловлено это тем, что скорость каталитического хлорирования в ядро значительно выше, чем радикального замещения водорода боковой цепи.

Добавление хлоридов фосфора при хлорировании в боковую цепь, очевидно, дает положительный эффект вследствие связывания ими следов воды (присутствующей в ароматических соединениях и вносимой с хлором).

Любопытно, что радикальный характер носит проводимое в среде разбавленной соляной кислоты замещение сульфогрупп атомом хлора в антрахинонсульфокислотах. Образование хлорантра-

хинонов из антрахинонсульфокислот идет гладко при действии хлора и УФ-освещении или в присутствии инициаторов, образующих атомарный хлор (персульфатов, азодинитрила изомасляной кислоты, хлорида аммония, ряда амидов) [202].

По радикальному механизму протекает и присоединение хлора к ароматическому ядру (с образованием, например, гексахлорциклогексана из бензола). В случае радикального хлорирования толуола преимущественное замещение в боковую цепь обеспечивается вследствие меньшей скорости присоединений к ядру.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

Общие методы

Описаны методы получения ароматических галогенпроизводных из галогенидов карбоновых и сульфоновых кислот отщеплением от них соответственно окиси углерода и сернистого ангидрида. Галогениды карбоновых кислот отщепляют CO с образованием соответствующих галогенпроизводных при пропускании их паров в токе N_2 над нанесенными на уголь палладием, платиной, медью или никелем. Из бензоилфторида получен фторбензол, из изофталойлхлорида — *m*-дихлорбензол [203]. С высоким выходом декарбонилирование хлорангидридов кислот может быть осуществлено нагреванием с хлортрифосфином (трифенилфосфин) родием [204].

Из галогенидов сульфокислот галогенпроизводные получены нагреванием в высококипящих растворителях, предпочтительно галогенсодержащих ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$, $\text{C}_{12}\text{F}_{10}$, хлорпроизводных бифенила) до $200-300^\circ\text{C}$. Реакция катализируется CuCl , палладием на угле [205]. В качестве примеров приводится получение хлорбензола, фторбензола, *n*-дифторбензола. Галогеннафталины легко получают из соответствующих галогенидов сульфокислот нагреванием с SO_2Cl_2 в присутствии небольшого количества перекиси бензоила (или другого источника свободных радикалов) в растворителе, например CCl_4 [206].

* Возможно получение хлорпроизводных частичным дехлорированием полихлорпроизводных действием H_2 в присутствии Pd на угле [207].

Выделение хлорпроизводных из смесей изомеров предложено осуществлять повторной частичной сорбцией и десорбцией [208] или образованием (при 0°C) комплексов с пиромеллитовым диангидридом [209].

Хлорирование бензола

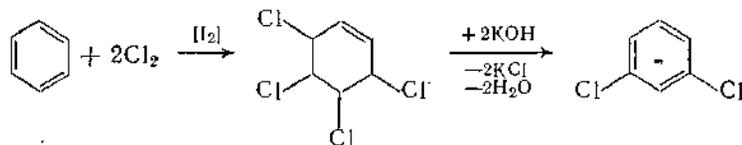
Значительное распространение получили непрерывные методы производства хлорбензола. Видимо, наиболее интересным является метод непрерывного хлорирования без внешнего охлаждения со

снятием теплоты реакции (составляющей 32 ккал/моль) [210] испарением части бензола [211]. Опубликовано подробное описание этого и других методов производства [212]. Целесообразно вести процесс при 76—83 °С, оставляя в реакционной массе ~65% бензола. При этом образуется 3,5—4,5% (от хлорбензола) полихлоридов бензола.

С целью увеличения содержания пара-изомера в смеси дихлорбензолов предлагается вести хлорирование бензола с применением в качестве добавок к обычному катализатору (FeCl_3) различных содержащих серу соединений — S_2Cl_2 [213], сульфокислот [214], органических соединений двухвалентной серы [215]. Добавки эти увеличивают также количество 1,2,4,5-тетрахлорбензола при хлорировании на смесь тетрахлорбензолов, а при хлорировании толуола — *n*-хлортолуола.

Хлорирование бензола может быть проведено и действием не элементарного хлора, а хлоридов металлов высшей степени валентности. При применении FeCl_3 в качестве агента хлорирования хлорбензола и проведении реакции в паровой фазе с FeCl_3 в флюидном слое (160—180 °С) получается чрезвычайно высокое отношение содержания *n*- к *o*-дихлорбензолу (14 ÷ 20 : 1) [216]. Повышенное содержание пара-изомера получено также при хлорировании хлорбензола посредством VCl_4 и MoCl_5 . Причина этого усматривается в высокой селективности этих агентов хлорирования и большого объема атакующей частицы [217].

Смесь дихлорбензолов, содержащую ~50% *m*-дихлорбензола, предложено получать отщеплением 2 молекул HCl от бензолтетрахлорида (3,4,5,6-тетрахлорциклогексен-1) действием едкого кали в этиловом спирте. Бензолтетрахлорид получен действием на бензол хлора в присутствии I_2 при освещении инфракрасной лампой [218]:



При производстве инсектицида — γ -изомера гексахлорциклогексана — линдана получается в качестве отхода в несколько раз большее количество смеси нетоксичных стереоизомеров $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$. Использование их существенно для экономики производства линдана. Наиболее интересным является, очевидно, переработка их в полихлорпроизводные бензола [219].

Гексахлорциклогексан может быть превращен в смесь 1,2,4- и 1,2,3-трихлорбензола нагреванием до повышенной температуры в присутствии катализаторов (железа, алюминия, их хлоридов [220]). В смеси, получившейся в результате отщепления трех молекул HCl , содержание 1,2,4-трихлорбензола доходит до 85%. В качестве

катализатора дегидрохлорирования рекомендуется также активированный уголь [221] или сера [222]. Предлагаются и чисто термические методы дегидрохлорирования [223].

Превращение в трихлорбензолы может быть осуществлено также действием на гексахлоран различных щелочных агентов — едкого натра, CaO , NH_3 [219].

Гексахлорциклогексан возможно также переработать непосредственно на гексахлорбензол (интересный как инсектицид и исходный материал для пентахлорфенола — важного антисептика) пропуская его паров с хлором через катализатор [224] или действием серного ангидрида [225]. Гексахлорбензол может быть получен и хлорированием ди-, три- и тетрахлорбензолов предпочтительно в газовой фазе в присутствии активированного угля [226].

Смесь 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензолов предложено разделять частичным ее хлорированием. Быстрее хлорируется 1,2,3-изомер. Из прохлорированной массы отгонкой получается чистый 1,2,4-трихлорбензол, а из остатка кристаллизацией получается 1,2,3,4-тетрахлорбензол [227].

1,2,4,5-Тетрахлорбензол (важен как исходный материал для гербицида — 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты) предложено выделять из смеси с 1,2,3,4-тетрахлорбензолом и пентахлорбензолом кристаллизацией из тетрахлорэтилена [228].

Хлорирование толуола

При хлорировании толуола в отсутствие катализаторов при 25 °С соотношение образующихся *o*- и *n*-хлортолуолов резко меняется в зависимости от природы растворителя. Так, в среде кислот уксусной, трифторуксусной и 5 моль соляной кислоты в смеси содержится соответственно 60, 67 и 69% *o*-хлортолуола. В то же время при хлорировании в среде алифатических нитросоединений, в ацетонитриле преобладает пара-изомер — содержание его составляет 66% смеси (в нитрометане). Корреляция между скоростью реакции и соотношением изомеров отсутствует. Возможное объяснение влияния природы растворителя состоит в том, что эффективным агентом хлорирования являются комплексы хлора с растворителями [229].

Соотношение замещения в *o*-/*n*- при хлорировании толуола в отсутствие растворителей меняется в зависимости от природы катализатора хлорирования. При хлорировании толуола в ядро в присутствии хлорного железа образуется 58—63% *o*- и 37—42% *n*-хлортолуола. Количество пара-изомера можно повысить до 53% проведением реакции с применением в качестве катализатора PtO_2 [230]. Проводя хлорирование толуола в присутствии FeCl_3 и S_2Cl_2 также возможно увеличить отношение *n*- и *o*-изомеров хлортолуола

[231]. Применяя в качестве катализаторов хлориды Ti, Th, Sn, Zr и W можно, наоборот, направить хлор в *o*-положение к метильной группе (например, с $TiCl_4$ получается смесь хлортолуолов, содержащая 76,5% орто-изомера). В полученном с этими катализаторами дихлортолуоле главной составной частью является 2,5-дихлортолуол, в тетрахлортолуоле — 2,3,5,6-изомер [232].

При хлорировании толуола в боковую цепь посредством молекулярного хлора хорошие результаты получены при проведении реакции в темноте при повышенной температуре в присутствии малых количеств (0,01—0,1% от веса углеводорода) образующих радикалы веществ, например перекиси бензоила или азонобутиронитрила. Таким образом, возможно ввести в боковую цепь 1, 2 и 3 атома хлора. Высокая скорость реакции легко позволяет получить таким образом, например, хлористый бензил на установке непрерывного действия [233]. Проводя хлорирование в боковую цепь при освещении (в отсутствие инициаторов) максимальные количества (70% от теоретического) хлористого бензила (а также бензальхлорида) получили, применяя небольшой (7%) избыток хлора. При непрерывном процессе выход ниже [234].

Тринитробензилхлорид получен из тринитротолуола действием на раствор его в смеси тетрагидрофурана и метанола водным раствором $NaOCl$ при охлаждении [235].

2,6-Дихлорбензальхлорид предложено получать из содержащей 2,6-дихлортолуол смеси изомеров хлорированием в боковую цепь. При этом все изомеры, кроме 2,6-, превращаются в соответствующие дихлорбензотрихлориды. После гидролиза дихлорбензотрихлоридов паром или нагреванием с разбавленными минеральными кислотами дихлорбензойные кислоты отделяются от 2,6-дихлорбензальхлорида обработкой содой [236].

Своеобразный метод предложен для получения *n*-цианобензотрихлорида. *n*-Толунитрил удается прохлорировать обычными методами (высокая температура, освещение) только до *n*-цианобензальхлорида. Получить *n*-цианобензотрихлорид удалось хлорированием *n*-цианобензальхлорида или *n*-толунитрила лишь в водной суспензии при освещении и температуре ниже 100 °C [237].

Хлорирование ксилолов

4,6-Дихлор-*m*-ксилол получен из *m*-ксилола действием на него смесью азотной и соляной кислот при нагревании [238].

При хлорировании *m*-ксилола 2 моль Cl_2 (в присутствии 1% $FeCl_3$) получается в качестве главного продукта (50—67%) 2,5-дихлор-*n*-ксилол (а также 2,3-дихлорпроизводное). Из фракции дихлор-*n*-ксилолов 2,5-дихлоризомер выделяют кристаллизацией из спирта, например изопропилового [239].

Дихлорпроизводные, как *m*-, так и *n*-ксилола (2,5-дихлор-*n*-ксилол), легко получают при проведении хлорирования в среде ледяной уксусной кислоты (в присутствии 0,5—1% $FeCl_3$). В этой среде более двух атомов хлора в ядро ксилола не входит [240].

До 2,3,5,6-тетрахлорпроизводного *n*-ксилол предложено хлорировать в сорбированном на цеолите состоянии или в присутствии Fe и $FeCl_3$ в растворе CCl_4 . Последний процесс может быть осуществлен непрерывно [241].

Хлорирование нитросоединений

При хлорировании нитробензола до *m*-нитрохлорбензола вредно присутствие воды (уже в количествах свыше 0,02%). Устранение воды в реакционной массе может быть лучше всего осуществлено добавлением хлоридов фосфора (обычно PCl_3 — 3—5 ч. на 1 ч. воды). В качестве катализаторов рекомендуется железо и иод. Аналогично могут быть прохлорированы в ядро *o*- и *n*-нитротолуолы [242]. Выделять *m*-хлорнитробензол из полученной при хлорировании смеси предложено обработкой 10% SO_3 , сульфурующим все примеси, с последующей ректификацией или кристаллизацией *m*-нитрохлорбензола [243]. Сульфированием предложено выделять *m*-хлорнитробензол также из остатка после отгонки большей части его из реакционной массы [244].

Пентахлорнитробензол (пестицид) может быть получен хлорированием моно- или полихлорнитробензолов (предпочтительно избыточного *o*-хлорнитробензола) в среде $ClSO_3H$ с добавлением I_2 в качестве катализатора [245].

Замена нитрогруппы при действии хлора на нитросоединение при высокой температуре, очевидно, является радикальным процессом, протекающим в паровой фазе. Целесообразно вести процесс непрерывно с удалением продуктов реакции (кипящих более низко) по мере их образования. Из 2,4-динитрофторбензола таким образом получен 2,4-дихлорфторбензол и смесь 4-фтор-3-хлор- и 2-фтор-5-хлорнитробензолов (в которой преобладает первое соединение) [246].

При хлорировании 2,6-динитротолуола или 2-нитро-6-хлортолуола при 170 °C с добавлением 2% пиридина получается смесь, в которой кроме 2,6-дихлорбензальхлорида (~50%) содержится 2,6-дихлорбензонитрил (~18%) и 2,6-дихлорбензилхлорид [247].

1,5-Дихлорантрахинон получается с выходом ~90% из 1,5-динитроантрахинона (возможно, разбавленного минеральной солью, например $NaCl$) обработкой его хлором при 270—290 °C [248]. Замена нитрогруппы на атом хлора в *o*-нитротолуоле, *o*-нитробензонитриле, *o*-нитробензойной кислоте осуществлена действием хлористого водорода при нагревании в среде дихлорбензола [249].

Изомеризация хлорпроизводных

При хлорировании хлорбензола образуется смесь изомеров, состоящая, главным образом, из *n*- и *o*-дихлорбензолов. Содержание мета-изомера в ней невелико. В смеси трихлорбензолов, полученной при хлорировании, отсутствует 1,3,5-трихлорбензол. При хлорировании нафталина образуется моноклорнафталин, содержащий более 90% 1-хлорнафталина.

Изомеры, не получающиеся при хлорировании в достаточных количествах, иногда представляют уже сейчас практический интерес (например, *m*-дихлорбензол) или могут быть практически интересны в будущем. В связи с этим, проведено много работ по разработке методов получения труднодоступных изомеров моно- и полихлорпроизводных изомеризацией соответствующих более доступных соединений.

Хорошо исследована изомеризация *o*- и *n*-дихлорбензолов в *m*-дихлорбензол. Установлено, что хорошим катализатором реакции изомеризации является хлористый алюминий в присутствии хлористого водорода. С такой каталитической системой реакция изомеризации протекает уже при 120°C с образованием равновесной смеси, содержащей (при 160°C) 54% мета-изомера, 16% *o*- и 30% *n*-дихлорбензола [251]. Состав этот близок к вычисленному по термодинамическим данным [252].

Установлено, что активность хлористого алюминия может быть увеличена добавкой к нему окислов хрома, цинка, титана и магния, а также сулемы и особенно сульфата магния [253]. Активность хлористого алюминия возрастает примерно в 10 раз и при добавлении к нему небольшого количества (2,5—8%) воды. Одним из наиболее активных катализаторов оказалась смесь хлористого алюминия, окиси алюминия и сульфата магния в соотношении 4:1:1 [253].

С хлористым алюминием без каких-либо добавок изомеризацию *n*-дихлорбензола рекомендуется вести при 225—250°C [254]. Предложен непрерывный способ изомеризации дихлорбензолов с проведением процесса в аппарате, соединенном с эффективной ректификационной колонкой. В аппарат, содержащий хлористый алюминий, вводят при 180—185°C смесь *o*- и *n*-дихлорбензолов и хлористый водород. Через колонку отгоняется более низкокипящий (т. кип. 172°C) *m*-дихлорбензол, содержащий ~10% пара-изомера. Такое оформление процесса позволяет избежать ограничений, налагаемых обратимостью реакции изомеризации [255].

Смесь изомеров дихлорбензолов, в частности *m*- и *n*- (орто-изомер отделяется ректификацией), предложено разделять бромированием. *m*-Дихлорбензол реагирует с бромом, пара-изомер — нет.

Из отделенного ректификацией от *n*-дихлорбензола 2,4-дихлорбромбензола затем регенерируют *m*-дихлорбензол обработкой водородом в присутствии катализатора и акцептора HBr [256].

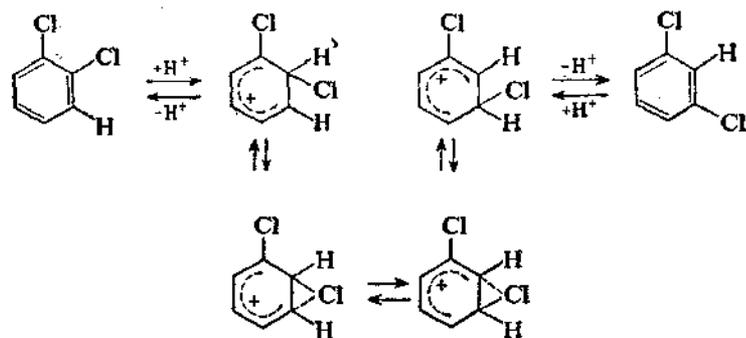
Разработан метод получения изомеризацией и 1,3,5-трихлорбензола. В качестве исходного материала можно использовать другие трихлорбензолы или смеси их, например, получаемые из нетоксичных изомеров гексахлорциклогексана. В качестве катализатора изомеризации предлагается хлористый алюминий с добавкой воды, спирта (например, циклогексанола) [257]. В равновесной смеси содержится около 25% 1,3,5-трихлорбензола [258]. Выделяют 1,3,5-трихлорбензол из продуктов вымораживанием или разгонкой [258].

1-Хлорнафталин изомеризуется в 2-хлорнафталин в присутствии хлористого алюминия уже при 20—50°C. Вследствие значительного осмоления выход фракции, содержащей ~60% 2-изомера, составляет 60% от веса исходного продукта [259]. Более гладко (выход до 98%) изомеризованный продукт получается при пропускании паров 1-хлорнафталина над алюмосиликатным катализатором или в токе хлористого водорода над окисью алюминия. В смеси содержится 55—60% 2-хлорнафталина. Из изомеризованной смеси 2-хлорнафталин может быть получен кристаллизацией при охлаждении. Маточный раствор (эвтектическая смесь хлорнафталинов) возможно повторно направить на изомеризацию и таким образом практически нацело превратить 1-хлорнафталин в 2-хлорнафталин [260].

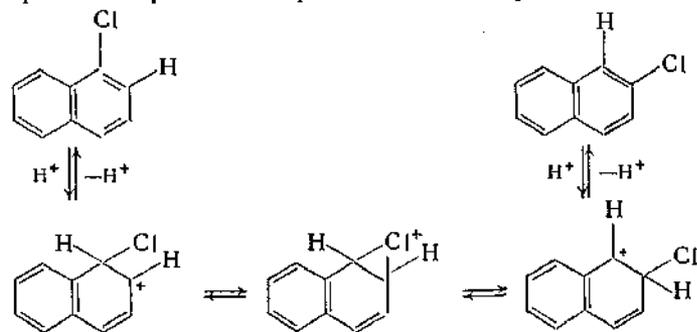
Легко идет изомеризация *пери*-хлорзамещенных нафталина. Так, 1,8-дихлорнафталин уже при нагревании с безводной 2-нафталинсульфокислотой переходит в 1,7-дихлорнафталин [261]. Возможно изменение положения атома хлора и в хлорпроизводных некоторых замещенных нафталина. Так, 1-хлорнафталин-8-сульфокислота при нагревании в расплаве $AlCl_3 - NaCl$ при 150°C за 1 ч нацело превращается в 2-хлорнафталин-8-сульфокислоту. В тех же условиях из 1-хлор-8-нафтойной кислоты получена 2-хлор-8-нафтойная кислота [262]. Интересно, что изомеризация 8-замещенных 1-хлорнафталина практически необратима. Это объясняется наличием стерических препятствий в *пери*-замещенных нафталина [250].

Ряд экспериментальных данных указывает, что изомеризация хлорпроизводных идет по внутримолекулярному механизму. Проведение реакции изомеризации *o*-дихлорбензола в присутствии хлорбензола-1- ^{14}C , а также под действием $Al^{36}Cl_3$ показало, что при этом продукты изомеризации практически не радиоактивны. Это доказывает, что реакция изомеризации идет внутримолекулярно без потери связи передвигающегося атома Cl с ядром путем последовательных 1,2-сдвигов атома хлора [263].

Реакция начинается с присоединения к хлорпроизводному протона. Наиболее вероятна следующая схема реакции:



Для изомеризации 1-хлорнафталина в 2-хлорнафталин с использованием 1-хлорнафталина-1-¹⁴C доказано, что более, чем на 90% атом хлора переходит в β-положение, лишь соседнее к занимаемому им ранее α-положению. Это может быть только в том случае, если реакция также идет внутримолекулярно по механизму, изложенному выше. При межмолекулярном механизме следовало ожидать равномерного распределения атома хлора между всеми четырьмя β-положениями нафталинового ядра. Для продукта присоединения протона к ароматическому хлорпроизводному можно принять строение хлорониевого иона [264].



Дальнейшее передвижение атома хлора в 2-хлорнафталине (в положение 3) затруднено тем, что образование соответствующего промежуточного соединения связано с нарушением ароматичности второго бензольного кольца.

АНАЛИЗ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

Большое применение для анализа хлорпроизводных нашла газо-жидкостная хроматография. С помощью этого метода обычно удается разделить и количественно определить близки кипящие

изомеры полихлорпроизводных. Хорошие результаты получены при анализе с помощью газо-жидкостной хроматографии хлорпроизводных бензола [265], хлорпроизводных нафталина и антрахинона [266]. Для малолетучих хлорпроизводных (хлорантрахинона) возможно использование бумажной хроматографии [267]. Для идентификации галогенпроизводных и количественного анализа их смесей с успехом используются ИК-спектры. Таким образом, например, проанализированы смеси изомеров дихлорбензола, полихлорбензолов, определено содержание примесей в бензилхлориде [268], изомерный состав смесей дигалогеннафталинов [261].

Возможно также полярографическое определение ароматических хлорпроизводных. Полярографически определялись хлорпроизводные бензола и нафталина [269], антрахинона [267, 270]. Полярографически возможно определение отдельных изомеров и при совместном их присутствии.

АМИНИРОВАНИЕ

ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Восстановление железом

Среди методов восстановления нитросоединений до аминов по-прежнему заметное место занимает восстановление чугушной стружкой в среде водного раствора электролита. Метод этот при проведении реакции в оптимальных условиях позволяет получать высокие выходы амина, свободного от каких-либо побочных продуктов (в отличие, например, от восстановления оловом, при котором иногда образуются заметные количества хлорированных в ядре аминов) [271]. Скорость восстановления зависит от природы и концентрации электролита. Наиболее высокая скорость восстановления отмечена в присутствии NH_4Cl , затем FeCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [272]. Повышение концентрации электролита увеличивает скорость реакции до определенного предела — при добавлении FeCl_3 до концентрации 0,8 н. Во время восстановления концентрация электролита уменьшается вследствие сорбции его окислами железа. Реакция идет по преимуществу на поверхности железа. Отмечен некоторый индукционный период, после чего идет реакция нулевого порядка (под конец, при наличии значительного количества амина, первого порядка). Естественно, существенное значение имеет растворимость нитросоединений в воде, определяющая его концентрацию [273].

Механизм реакции не может считаться полностью установленным. Восстановление идет в слабо щелочной среде. Очевидно, первоначально нитробензол окисляет железо до закиси. Эту стадию

удалось наблюдать экспериментально. При встряхивании на холоду тонкого порошка железа с нитробензолом образуется осадок сравнительно медленно реагирующей далее гидроокиси железа (II) [272]. При повышенной температуре, обычной при восстановлении Fe, окись железа (II) затем восстанавливает нитросоединение (в слабо щелочной среде) с очень большой скоростью.

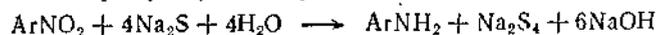
Указывается на целесообразность добавления пиридина при восстановлении железом [274] или применения в качестве электролита комплексов солей двухвалентного железа с пиридином. Эти комплексы и сами по себе являются восстановителями нитросоединений [275].

Состав образующихся при восстановлении окислов железа в известной степени зависит от природы электролита. В присутствии NH_4Cl количество окиси железа 49,7%, а в присутствии FeCl_2 — 74,7%. Образующаяся первоначально гидроокись железа (II) в присутствии этих (и ряда других) электролитов переходит в $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 . Однако в присутствии хлористого алюминия гидроокись железа переходит только в светло-желтую α -форму гидроокиси железа (III). Это и объясняет использование хлористого алюминия для получения желтых пигментов из железного шлама при восстановлении нитробензола [276].

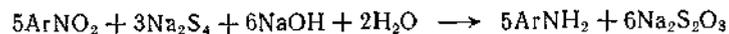
Восстановление сульфидами

Сохраняет свое значение и самый старый метод восстановления — сульфидами, широко применяющийся для получения из нитросоединений аминов, нерастворимых в воде (аминоантрахиноны и т. п.), а также для частичного восстановления полинитросоединений.

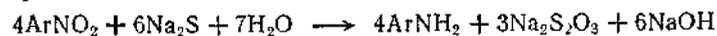
Исследованы механизм и кинетика восстановления посредством Na_2S , NaSH и Na_2S_2 . Установлено, что восстановление нитросоединений водным раствором сульфида натрия идет ступенчато в две фазы. Восстанавливая нитросоединение, сульфид натрия сперва окисляется в тетрасульфид натрия:



Образовавшийся из сульфида натрия тетрасульфид в щелочной среде восстанавливает нитросоединение, переходя в тиосульфат натрия:



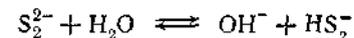
Суммирование этих уравнений приводит к известному уравнению [277]:



Исследование восстановления водного (0,015 M или слабее) раствора нитробензола избытком раствора NaSH показало, что

реакция восстановления бимолекулярна (первого порядка по обоим реагентам). Первым продуктом восстановления нитробензола является фенилгидроксиламин, который SH^- восстанавливает значительно медленнее, чем нитробензол. Однако в результате восстановления нитросоединения одновременно с фенилгидроксиламином образуется HS_2^- , который восстанавливает нитробензол в 7 раз скорее, чем SH^- , а фенилгидроксиламин — в 2—3 раза быстрее, чем нитробензол. Поэтому к концу реакции в реакционной массе находятся только начальный и конечный продукт — нитросоединение и амин [278].

Скорость восстановления нитробензола Na_2S_2 в разбавленном водно-метанольном растворе также прямо пропорциональна концентрациям Na_2S_2 и нитробензола. В более концентрированных растворах идет реакция третьего порядка — скорость прямо пропорциональна квадрату концентрации Na_2S_2 . При добавлении щелочи константа скорости возрастает линейно с увеличением ее концентрации. Это возрастание скорости объясняется сдвигом равновесия реакции гидролиза:



Активной восстанавливающей частицей является двузарядный анион S_2^{2-} . Вероятно, третий порядок реакции кажущийся — за счет сдвига равновесия гидролиза с увеличением концентрации дисульфида [279].

Влияние заместителей ароматического ядра при восстановлении Na_2S_2 хорошо описывается уравнением Гаммета. Константа реакции ρ равна +3,55. Такая большая чувствительность реакции к природе заместителя, вероятно, связана с двойным зарядом активной частицы восстановителя S_2^{2-} . Положительный знак и большая величина ρ делает понятным, почему сульфиды с успехом применяются для частичного восстановления полинитросоединений. Например, *m*-аминонитробензол должен восстанавливаться медленнее сравнительно с *m*-динитробензолом более чем в 10^3 раз [279].

В патентах продолжают появляться предложения по использованию в качестве восстановителя сероводорода. Так, нитросоединения могут быть восстановлены до аминов пропусканием сероводорода через их раствор с добавлением в качестве катализатора аминов, например $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ [280].

Восстановление нитросоединений посредством сероводорода осуществляется и в паровой фазе при 100—500°C и нормальном давлении с применением в качестве катализаторов алюмосиликатных цеолитов с однородными по диаметру порами (не менее 5 Å), содержащих обмениваемые металлические катионы с высоким сродством к сере [281].

Частичное восстановление полинитросоединений до нитроаминов предложено осуществлять действием под давлением

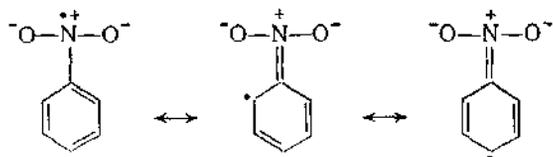
рассчитанного количества H_2S в присутствии амфотерных окислов некоторых металлов (Th, Zr и Al) [282].

2-Амино-5-хлор-4-нитрофенол получен частичным восстановлением 5-хлор-2,4-динитрофенола посредством $Na_2S_2O_4$ — в этом случае сульфиды дают неудовлетворительные результаты [283].

Восстановление нитросоединений водными растворами Na_2S_2 осуществлено на установке непрерывного действия. Описаны результаты непрерывного восстановления этим методом 1-нитронафталина до 1-нафтиламина [284] и *m*-хлорнитробензола до *m*-хлоранилина [285].

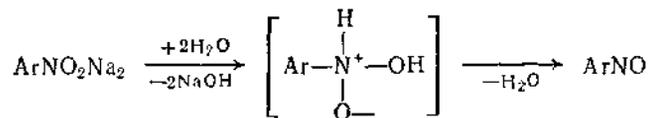
Восстановление до гидразосоединений

При восстановлении натрием и калием различных нитросоединений в 1,2-диметоксиэтане первичным процессом является передача электрона одного атома металла молекуле нитросоединения с образованием анион-радикала, например для нитробензола строения [286]:



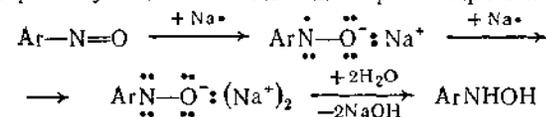
Этот же анион-радикал образуется на катоде при электрохимическом восстановлении нитросоединений [287]. Анион-радикал образует с катионом металла тесную ионную пару таким образом, что ион щелочного металла взаимодействует со спиновой плотностью нитрогруппы. В результате действия второго атома металла образуются выделенные в индивидуальном состоянии продукты присоединения двух атомов металла.

При восстановлении в эфире они осаждаются в виде двойного соединения с нитросоединением состава $ArNO_2Na_2 \cdot ArNO_2$. При восстановлении в присутствии воды динатриевые соединения быстро разлагаются. Первичными продуктами гидролиза являются гипотетические «диоксиамины», которые, теряя воду, переходят в нитрозосоединения [288]:



Нитрозосоединения при дальнейшем действии амальгамы присоединяют сперва один атом натрия, образуя соответствующий анион-радикал [289], а затем, присоединив второй атом натрия, переходят в динатриевые производные арилгидроксиламинов

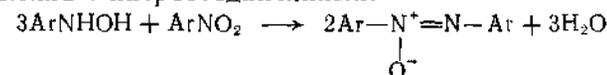
$ArNONa_2$, гидролизующиеся водой до арилгидроксиламинов [288]:



Аналогично идет восстановление и другими металлами, например цинком.

Арилгидроксиламины в щелочной среде реагируют с нитрозосоединениями, образуя азоксисоединения. Накопление арилгидроксиламинов при реакции восстановления недопустимо, так как они способны превращаться в амин — реакция в данном случае нежелательная. Поэтому восстановление должно вестись в условиях, максимально благоприятствующих увеличению скорости реакции арилгидроксиламина с еще не восстановленным нитрозосоединением. Установлено, что скорость реакции азоксисочетания увеличивается с увеличением концентрации щелочи и с повышением температуры. Поэтому восстановление металлами в щелочной среде до стадии образования азоксисоединения надо вести при высокой концентрации щелочи (применяется до 50% NaOH) [290].

В некоторых случаях, когда скорость восстановления нитрозосоединения до гидроксиламина велика, например при восстановлении амальгамой натрия в спиртовой среде, возможен и иной путь образования азоксисоединения в результате реакции арилгидроксиламина с нитросоединениями:



Этот путь образования азоксисоединения может стать и главным [291].

Последние стадии восстановления — превращение азоксисоединения в азо- и гидразосоединения при восстановлении цинковой пылью — рекомендуется вести при более низкой температуре и пониженной концентрации щелочи.

Изучение влияния свойств цинковой пыли на восстановление нитросоединений показало, что примесь Cd, форма и размер частиц пыли не влияют на выход гидразосоединения. Примесь железа к пыли снижает выход, а содержание свинца (до 2,5%) устраняет влияние железа и увеличивает выход гидразосоединения [292].

В то же время удалось успешно восстановить ряд нитросоединений до соответствующих гидразосоединений с помощью железа [293] или сплавов железа, например, ферросилиция, содержащего 15% кремния, а также сплава железа с алюминием в соотношении 1:2 [294].

Исследование электрохимического восстановления нитробензола до гидразобензола показало, что наилучшие результаты

(выход 90%) получаются с катодом из свинца, покрытым растворимым в щелочи металлом, лучше всего губчатым цинком или оловом. Возможно, восстановление идет за счет металла, и ток только регенерирует металл [295].

Разработан электрохимический метод получения *o*-гидразоанизола из *o*-нитроанизола. В качестве катода используется система вращающихся стальных дисков (1800 об/мин). Катодит — 10% NaOH, содержащий 1% PbO, анолит — 25% NaOH. Катодная плотность тока 30 А/дм². После пропускания 90% от требуемого количества тока добавляли ксилол во избежание выделения твердого гидразосоединения [296].

Описано непрерывное трехстадийное восстановление электрохимически получаемыми амальгамами Na и K [297].

Известные ранее методы восстановления нитросоединений до азокси- и гидразосоединений действием оксисоединений и альдегидов в щелочной среде улучшены применением хинонов в качестве промоторов восстановления [298].

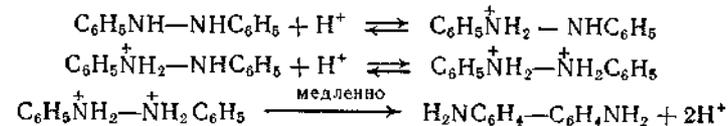
Разработан и осуществлен в производственном масштабе непрерывный метод восстановления нитробензола до гидразобензола цинковой пылью в щелочном растворе в каскаде из трех редукторов. Отделение сравнительно крупных кристаллов гидразобензола от суспензии окиси цинка осуществляется непрерывно фильтрованием через металлическую сетку [299].

Бензидиновая перегруппировка

Механизм перегруппировки гидразосоединений в диаминопроизводные бифенила привлекал внимание многих исследователей. Сейчас многое в механизме этой реакции может считаться твердо установленным. Прежде всего, полностью доказан внутримолекулярный характер перегруппировки. Использование самых различных методов всегда приводило к выводу, что в молекуле диаминобифенила углерод-углеродной связью соединены друг с другом именно те два бензольных ядра, которые в исходном гидразосоединении были связаны через два атома азота.

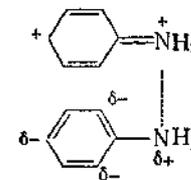
Исследование кинетики реакции показало, что скорость перегруппировки гидразобензола в кислой среде прямо пропорциональна квадрату концентрации кислоты [300]. К выводу, что в реакции перегруппировки участвует двухкислотная соль гидразосоединения, приводят и результаты исследования нестойких монохлоргидратов гидразобензола и *m*-гидразотолуола [301]. При стоянии в эфире однокислотная соль гидразобензола медленно (в течение суток) превращается в сложную смесь продуктов, значительная часть которых получается в результате окислительно-восстановительного диспропорционирования (анилин и азобензол). В то же время при действии избытка кислоты монохлоргидрат быстро претерпевает бензидиновую перегруппировку. Эти данные позволяют

написать уравнения для основных ступеней реакции:



Движущей силой реакции перегруппировки дипротонированного гидразосоединения является электростатическое отталкивание двух близко расположенных положительных зарядов. Относительно природы переходного состояния последней стадии перегруппировки высказан ряд предположений.

Хорошо экспериментально обоснована теория полярного переходного состояния. Согласно этой теории за двойным протонированием следует значительный гетеролиз N—N-связи. В результате одно ароматическое ядро будет нести почти 2 единицы заряда катиона и преимущественно электростатическими силами будет связано со вторым ядром, почти не обладающим зарядом. В первом ядре один заряд находится на атоме азота, второй, главным образом — на атоме углерода в пара-положении (частично в орто-). Строение этого ядра близко к хиноидному. Второе квазинейтральное ядро вследствие имеющегося в частице мезомерного смещения типа наблюдающегося у анилина будет биполярно $\delta+$ на азоте, $\delta-$ на углероде в положениях *o*- и *n*-. Формула переходного состояния:



Возникновение C—C-связи облегчается направлением валентностей атомов азота (в соли гидразосоединения расстояние между *n*- и *n'*-атомами углерода близко к 1,5 Å, т. е. лишь немногим больше, чем расстояние между 1- и 1'-атомами бензидина) [302]. Имеет значение и гибкость цепи C—N—N—C, допускающей дальнейшее сближение углеродных колец [303].

В случае гидразобензола изомеризация идет только через дипротонированную частицу. Однако, имеются случаи (гидразонафталины), когда изомеризации подвергается однокислотная соль. В этом случае в переходном состоянии одна половина молекулы несет один заряд, распределенный между атомами углерода в орто- и пара-, а вторая — нейтральная [303]. Отмечены случаи и дробного порядка реакции. Это объясняется сосуществованием одно- и двухпротонных механизмов [303].

Для переходного состояния бензидиновой перегруппировки предлагаются и иные формулировки, в частности π -комплекса

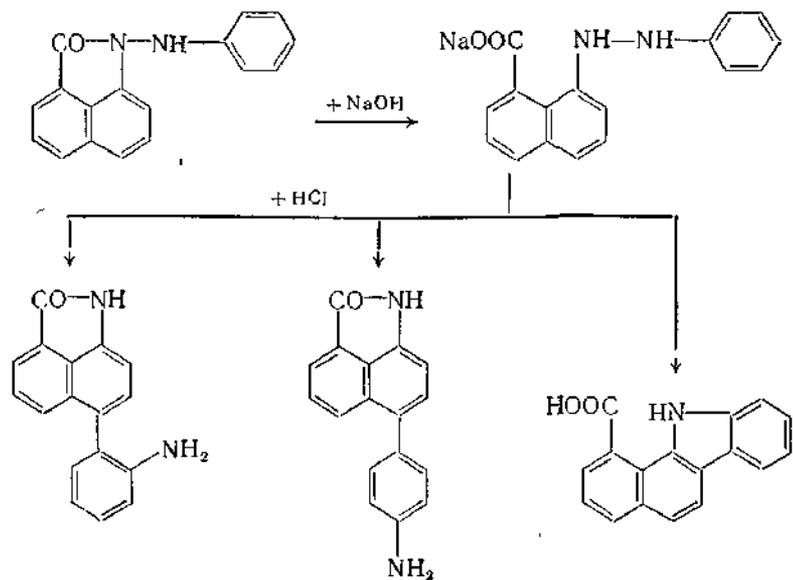
[304], [305] или комбинации двух симметрических радикал-катионов [306]. Попытки открыть наличие в процессе бензидиновой перегруппировки радикалов как методом ЭПР, так и попытками инициировать реакцию изомеризации, привели к отрицательным результатам [303].

Исследование продуктов перегруппировки гидразобензола показало, что кроме ранее обнаруженных аминов образуется также небольшое количество 2,2'-диаминобифенила [307].

Исследование перегруппировки гидразобензола в 40—95%-ной H_2SO_4 показало, что с возрастанием кислотности среды количество бензидина уменьшается [305]. В среде 78% H_2SO_4 максимальный выход бензидина (~45%) получен при 15°C. В то же время при -15°C 2,5% раствор гидразобензола в толуоле с 50%-ной H_2SO_4 дает 96—97% бензидина [308].

При проведении перегруппировки в водном спирте действием соляной кислоты выход диаминобифенилов зависит от концентрации спирта (минимум, в 90% спирте). Однако соотношение бензидин — дифенил (60 : 40) не зависит ни от содержания воды в спирте, ни от концентрации кислоты и температуры реакции (0—30°C) [309].

Своеобразное гидразосоединение (*N*-фенил-*N'*-8-карбоксихафтил-1-гидразин), получаемое растворением в щелочи 1-фениламинобенз[*c*, *d'*]индолин-2-она при обработке соляной кислотой дает в качестве главного продукта соответствующий дифенилин, а также бензидин (изомерные аминафенилнафтоستيрилы) и бензокарбазолкарбоновую кислоту [310]:



Каталитическое восстановление

Восстановление водородом в присутствии катализаторов для получения ароматических аминов из нитросоединений приобретает в последние годы все большее значение, вытесняя в некоторых случаях наиболее распространенный метод восстановления чугуной стружкой. Причины этого — рост потребления ароматических аминов, большая легкость автоматизации при работе с водородом чем с чугуной стружкой; наконец, известный дефицит стружки вследствие внедрения в машиностроение более прогрессивных методов обработки металлов.

В качестве катализаторов для парофазного восстановления нитробензола в анилин предложено много различных металлов, их соединений и комбинаций (Cu, Ni, Pb, Cd, Mo и др.) Хорошие результаты дает никелевый катализатор, комбинированный с окисью ванадия и алюминия. Такой катализатор дает очень высокий выход анилина (97—99% от теоретического), работает в относительно широком интервале температур (240—300°C), отличается значительной устойчивостью (работает без регенерации до 20 суток) и легко регенерируется путем окисления воздухом [311]. Близок к этому катализатор, полученный из NiAl-сплава, содержащего 0,3—1,5% V [312].

Описано также производство анилина с использованием подвижного слоя катализатора (медь на силикателе). Флюидный катализатор, как известно, позволяет легко снизить теплоту реакции. В случае восстановления нитробензола водородом до анилина в паровой фазе она составляет около 112 ккал/моль. Съем тепла может быть также успешно осуществлен путем применения контактных аппаратов с межтрубным пространством, заполненным высококипящим органическим теплоносителем [311].

Применение восстановления в паровой фазе ограничено тем, что оно может применяться только для тех нитросоединений, которые могут испаряться без разложения и выдерживать относительно высокие температуры.

Жидкофазное восстановление может быть осуществлено и при относительно невысоких температурах (начиная с комнатной) в различных растворителях и поэтому применяется к значительно большему числу нитросоединений. В качестве катализаторов предложено использовать в этих условиях никель, благородные металлы (Pt, Pd, Rh, Os) и некоторые другие.

Отмечены известные различия в механизме действия никелевого и платинового катализаторов. На никелевом катализаторе скорость процесса определяется скоростью активации водорода, на платиновом — скоростью активации нитросоединения. Поэтому на платине быстрее будут гидрироваться хорошо сорбируемые нитросоединения, а на никеле — слабо сорбируемые [313].

Влияние заместителей ароматического ядра нитросоединений на скорость восстановления нитросоединений с родиевым катализатором невелико [314].

Предложено промотировать платиновый на носителе катализатор добавлением серебра, распределенного в жидкости, а не в виде сплава с платиной [315]. Установлено, что катализатор Pd/C отравляется Cu — солями [316]. Повышенной устойчивостью к отравлению сернистыми соединениями обладает Ni-катализатор, содержащий карбонаты Zp и Ca [317].

Одним из важнейших процессов каталитического восстановления нитросоединений является получение смеси толуиленаминами из смеси динитротолуолов. Каталитическое восстановление является основным методом получения этих важных диаминов. Смесь динитротолуолов (полученная нитрованием *o*-нитротолуола) восстанавливается в метанольном растворе (с добавкой реакционной массы от предыдущей операции для уменьшения разогревания массы при реакции) при 100—170 °C с применением в качестве катализатора Ni-Ренея. Давление при реакции 50—100 кгс/см² [318]. Предложено восстанавливать динитротолуол и в водной эмульсии при атмосферном или несколько повышенном давлении с использованием в качестве катализатора Pd на угле или Ni на силикагеле [319], в водном спирте с Pd/C или Pt-катализатором [320].

Гидрирование динитротолуола и других динитросоединений (например, *m*-динитробензола) предложено проводить в присутствии растворителей, способных растворять как исходный продукт, так и образующийся диамин, например, такие, как морфолин, его *N*-алкильные производные, диметилформамид, пиридин и др. [321].

Другим интересным примером применения жидкофазного каталитического восстановления является получение моно- и полихлоранилинов, интересных не только как промежуточные продукты для красителей, но и как исходные материалы для пестицидов.

Каталитическое восстановление хлорнитросоединений осложнено возможностью побочной реакции дегалогенирования. Поэтому катализаторы и условия реакции должны обеспечивать восстановление нитрогруппы без отщепления атомов галогена. Предложено применять для этой цели в качестве катализатора Pt на угле и при том в небольшом количестве (отношение нитросоединения к платине более 10 000), а также добавлять в реакционную смесь небольшие количества окиси или гидроокиси магния [322]. Запатентованы в качестве катализаторов для восстановления хлорнитросоединений Rh с проведением восстановления в бензольном растворе [323], медно-хромовый катализатор [324]. Предложен и ряд других катализаторов [325].

Каталитическим восстановлением можно получить фосфорсодержащие амины, предложенные в качестве промежуточных про-

дуктов, например, трис-*n*-аминофениловые эфиры фосфорной или тиофосфорной кислот [326].

При восстановлении водных растворов нитросульфокислот до соответствующих аминсульфокислот превосходные результаты дало применение никелевого катализатора, полученного нагреванием до 250 °C формиата никеля в смеси парафина и парафинового масла [327].

Техническое применение нашло восстановление водородом с никелевым катализатором при давлении 10—15 кгс/см² в производстве 2-амино-4-трифторметилбензойной кислоты и бис(оксиэтил)амида метаноловой кислоты. Восстановление идет в водном растворе при 60—90 °C [328].

Гидрирование водородом в момент его образования используется при получении аминов из нитросоединений действием на них гидразингидрата в присутствии никеля Ренея [329] или палладия [330].

При восстановлении нитросоединений водородом в присутствии никелевого [331] или сульфидного [332] катализаторов и раствора едкого натра могут быть получены и гидразосоединения.

ЗАМЕНА АТОМА ХЛОРА НА АМИНОГРУППУ

Кинетика и механизм реакции в отсутствие катализаторов

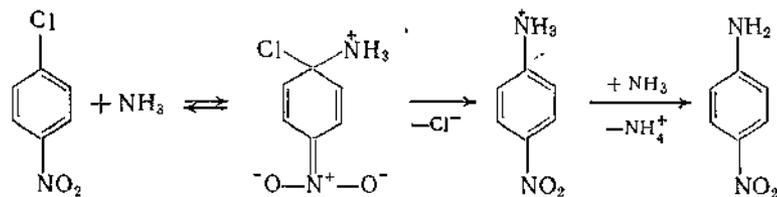
Реакция обмена галогена на аминогруппу осуществляется обычно действием на хлорпроизводные водным раствором аммиака, большей частью под давлением (в автоклаве). Хотя не содержащие кислых групп ароматические галогенпроизводные (галогенбензолы, галогеннитробензолы) относительно мало растворимы в водном аммиаке, реакция, очевидно, полностью (или преимущественно) протекает в водном слое. Повышение концентрации аммиака и температуры (и соответственно, давления) увеличивают растворимость. Например, растворимость хлорбензола в 29% NH₃ при 160 °C составляет ~5%, при 200 °C — 13%, а в 20% NH₃ при 200 °C — лишь 6,5% [333].

Исследование кинетики реакции обмена хлора на аминогруппы, происходящей при нагревании *o*- и *n*-нитрохлорбензолов с водными растворами аммиака показало, что в условиях полной растворимости хлорнитропроизводного (судя по кинетическим данным в 100 мл 25% NH₃ растворяется при 160 °C не менее 6,6 г *n*-нитрохлорбензола [334], а *o*-нитрохлорбензола при 150 °C — не менее 4,95 г [335], реакция эта является обычной бимолекулярной реакцией. Скорость ее (удобны для измерения кинетики реакции температуры 140—180 °C) прямо пропорциональна концентрации как аммиака, так и хлорнитропроизводного. Энергия активации реакции для *n*-нитрохлорбензола равна 21,4 ккал/моль [334], для *o*-нитрохлорбензола — 20,5 ккал/моль [335, 336].

Введение в *o*-хлорнитробензол в пара-положение к хлору трифторметильной группы приводит к значительному увеличению скорости реакции с водным аммиаком [336]. *m*-Нитрохлорбензол с водным раствором аммиака до 200 °С не реагирует [337] (имеющиеся в литературе данные [338] о значительной подвижности хлора в *m*-хлорнитробензоле ошибочны [339]). Тем же кинетическим закономерностям, что и реакции *o*- и *n*-нитрохлорбензолов с аммиаком подчиняется реакция образования 2-аминоантрахинона действием на 2-хлорантрахинон водного аммиака при 200—210 °С [340].

Вероятно, реакция ароматических хлорпроизводных, содержащих достаточно подвижный атом хлора с водными растворами аммиака, аналогично реакциям хлорпроизводных с аминами [341], протекает в две стадии. При этом скорость первой стадии образования промежуточного продукта присоединения аммиака к молекуле хлорпроизводного определяет скорость всего процесса.

Промежуточный продукт присоединения биполярен и образование его, например, для *n*-нитрохлорбензола, описывается схемой:



Продукт присоединения уже с большей скоростью переходит в соль амина (с восстановлением ароматичности ядра), далее при действии аммиака переходящую в свободный амин.

Против синхронного S_N2 -механизма реакции говорит то, что подвижность атома фтора в ароматическом кольце значительно выше, чем хлора. Например, действием водного аммиака на *m*-фторхлорбензол получен *m*-хлоранилин, а из пентахлорфторбензола — пентахлоранилин [342].

Как известно, у алифатических галогенпроизводных в реакциях, протекающих по синхронному механизму (скорость таких реакций зависит от прочности связи атома галогена с углеродом), фторпроизводные реагируют с нуклеофильными агентами значительно медленнее, чем хлорпроизводные.

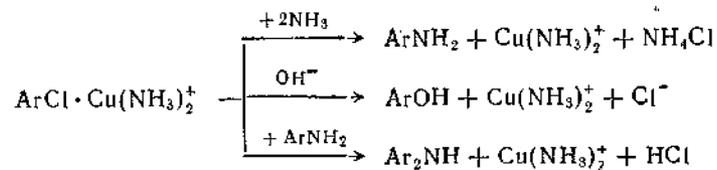
Кинетика и механизм реакций в присутствии катализаторов

Хлорбензол, а также 1-хлорнафталин, 1,4-хлорсульфокислота нафталина и *n*-хлоранилин в отсутствие соединений меди не вступают в реакцию с водным раствором аммиака при нагревании в автоклаве до 235 °С.

В присутствии соединений меди (предпочтительно одновалентной) все эти соединения (а также *m*-нитрохлорбензол) при нагревании с водным раствором аммиака до ~200 °С легко образуют соответствующие амины. Изучение кинетики этих реакций [333, 337, 343] показало, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации хлорпроизводного и меди, и в отличие от скорости некаталитической реакции нитрохлорбензолов, не зависит от концентрации аммиака. Поэтому следует полагать, что реакция протекает в две стадии. Первой стадией реакции является образование продукта присоединения катализатора [в случае закисной меди иона $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$] к молекуле хлорпроизводного:



Эта стадия является наиболее медленной и скорость ее определяет скорость всего процесса. В образовавшемся сложном катионе атом хлора обладает уже значительной подвижностью и поэтому этот катион с большей скоростью реагирует с аммиаком, ионом гидроксила и уже образовавшимся ароматическим амином по схеме:



В результате получаются амин, фенол и диариламин (с регенерацией катализатора).

При этом хотя скорость всего процесса и не зависит от концентрации аммиака, соотношение продуктов реакции (ArNH_2 , ArOH и Ar_2NH) будет определяться соотношением концентраций аммиака, ионов гидроксила и ароматического амина. В частности, для реакции хлорбензола с аммиаком экспериментально доказана справедливость уравнения:

$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} = K \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{OH}^-]}$$

Поэтому образование фенола уменьшается с увеличением концентрации аммиака (как следствие увеличения отношения $[\text{NH}_3]/[\text{OH}^-]$). Энергия активации реакции хлорбензола с аммиаком в присутствии $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ близка к 17 ккал/моль.

При реакции трех изомерных хлорфторбензолов с водным аммиаком в присутствии соединений закиси меди легко получают соответствующие фторанилины [344]. Такое селективное аминирование атома хлора позволяет предположить, что катион аммиаката меди взаимодействует непосредственно с атомом галогена.

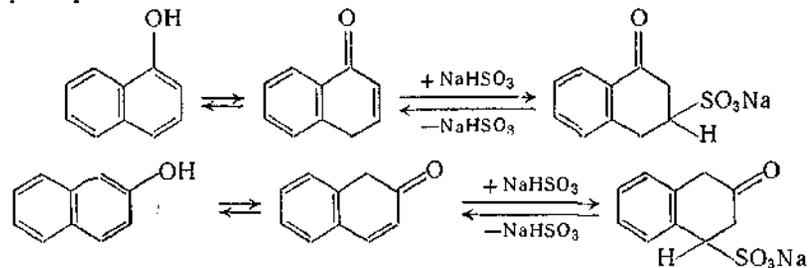
Возможно, ион аммиака меди координационно присоединяется к неподеленной паре атома хлора. В комплексе $C_6H_5Cl...Cu(NH_3)_2^+$ атом галогена приобретает положительный заряд, вследствие чего его сопряжение с ядром ослабевает, а индукционный эффект возрастает. Это облегчает присоединение аммиака (и других нуклеофильных агентов) к атому углерода, связанному с галогеном, и последующее отщепление галогена. Очевидно, легкость присоединения иона меди к атому галогена должна быть антибатна электроотрицательности последнего. Поэтому фторбензол [344] в реакцию с аммиаком в присутствии соединений меди вообще не вступает, а в фторхлорбензолах обменивается только атом хлора. В случае *n*-хлорбромбензола удается селективно заменить атом брома, не затрагивая атома хлора [345].

Следовательно, в случае каталитического обмена атома галогена на аминогруппу подвижность атомов галогена соответствует ряду $F \ll Cl < Br$ [344] в отличие от ряда $F > Cl$ для некаталитической реакции [342].

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ БУХЕРА (СТРОЕНИЕ БИСУЛЬФИТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ)

Серьезные результаты были получены при изучении бисульфитных соединений нафтолов, совершенно изменившие прежние представления об их строении.

Выделенный при взаимодействии с бисульфитом натрия продукт присоединения его к 1-нафтолу по всем своим реакциям, ИК-спектрам (отчетливые полосы карбонильной группы 1-тетралона) обладает строением соли 1-тетралон-3-сульфо кислоты [346]. Образование такого продукта, очевидно, происходит в результате присоединения бисульфита по двойной связи кетоформы 1-нафтола, например:

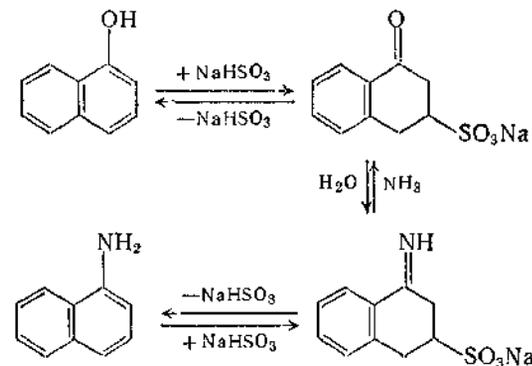


Присоединение именно в 3-(а не 4-)положение объясняется электронными сдвигами, способствующими (вследствие наличия $C=O$ -группы) возникновению положительного заряда (снижению электронной плотности) на атоме углерода 3 и потому облегчающими присоединение к этому атому аниона HSO_3^- . Аналогично

к 2-нафтолу бисульфит присоединяется с образованием 2-тетралон-4-сульфо кислоты.

Ранее строение производных тетралонов было предложено для бисульфитного соединения 1-нитрозо-2-нафтола [347]. Аналогично кетосульфокислотами являются продукты присоединения бисульфита к 1-антролу [348].

Выделение тетралонсульфо кислот и их производных при взаимодействии нафтолов и их производных с бисульфитом приводит авторов этих интересных исследований к заключению, что эти же производные тетралона являются промежуточными продуктами реакции Бухера — замены оксигруппы на аминогруппу при нагревании нафтолов с водным аммиаком в присутствии солей сернистой кислоты (а также при обратной реакции). По мнению этих исследователей при замене оксигруппы на аминогруппу кетосульфокислоты превращаются в кетимиды, которые затем, отщепляя молекулы бисульфита, переходят в амин. При обратной реакции замена амино- на оксигруппу образующиеся первично кетимиды гидролизуются в тетралонсульфо кислоты, отщепляющие далее бисульфит с образованием нафтола:



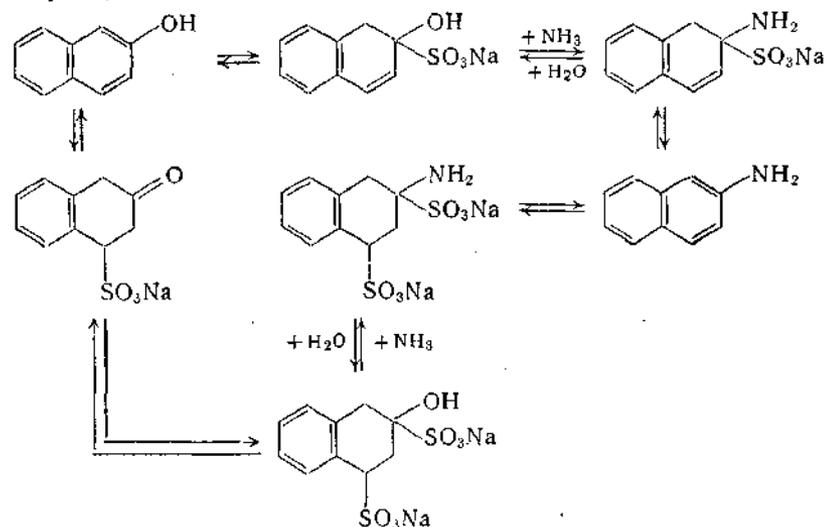
Механизм этот не представляется нам бесспорным. Известно, что выделение при реакции какого-либо соединения не может само по себе служить доказательством, что это соединение не является действительно промежуточным продуктом реакции.

Слабым пунктом этого механизма нам представляется стадия превращения кетона в кетимид. Реакции эти, как известно, обычно протекают в отсутствие воды и часто с участием дегидратирующих агентов. Реакция же Бухера идет в водной среде.

Известна также чрезвычайная легкость замены окси- на аминогруппу в *gem*-оксисульфокислотах — бисульфитных соединениях альдегидов и кетонов. Поэтому вполне правдоподобными представляются предположения об образовании при реакции Бухера в соответствии с высказанными ранее положениями [349] наряду с относительно стойкими продуктами присоединения бисульфита по

углерод-углеродной связи, менее стойких, но с реакционной способной окси- или аминогруппой продуктов присоединения бисульфита по карбонильной (соответственно кетимидной) группе.

Не исключено также присоединение к тетралонсульфокислоте второй молекулы бисульфита с образованием реакционноспособного нестойкого дибисульфитного соединения. В соответствии с этим при взаимодействии, например, 2-нафтола с бисульфитом и аммиаком образование 2-нафтиламина может идти по одному из двух путей, показанных на схеме:



При этом устойчивыми соединениями, выделенными из реакционной массы, являются 2-нафтол, тетралонсульфокислота и конечный продукт 2-нафтиламин. Однако реагируют с аммиаком с образованием аминов соответственно оксисульфокислота дигидро-нафталина или тетралолдисульфокислота — реакционноспособные соединения, содержащие оксигруппу и сульфогруппу в *gem*-положении. Как известно, часто обстоятельные исследования механизма реакции приводят именно к выводу об участии в реакции чрезвычайно нестойких промежуточных продуктов (например, двукислотных солей гидразосоединения при бензидиновой перегруппировке (см. стр. 1778)).

Имеющиеся сейчас данные по кинетике реакции Бухерера невелики. Кинетические данные, полученные при исследовании реакции 1,5-нафтолсульфокислоты с аммиаком и сульфитом аммония, показывают, что скорость реакции пропорциональна концентрации оксисоединения и ионов сульфита и аммония. Скорость реакции не зависит от концентрации аммиака, но при удвоении концентрации сульфит-иона увеличивается в 4 раза [350]. Отсутствие зависи-

мости от концентрации аммиака и пропорциональность квадрату концентрации сульфит-иона делает вероятным, что в этом случае реакция идет через присоединение двух сульфит-ионов к молекуле оксисоединения.

Скорость образования этого продукта является наиболее медленной стадией реакции, скорость же реакции его с аммиаком относительно велика. Эти кинетические данные могут рассматриваться как повод в пользу предположения, что промежуточными продуктами в реакции Бухерера являются тетралолдисульфокислоты.

В отличие от данных, полученных с 1,5-нафтолсульфокислотой, скорость образования 2-нафтиламина из 2-нафтола пропорциональна первой степени концентрации оксисоединения и бисульфит-иона [351] (и, как и в предыдущем случае, не зависит от концентрации аммиака).

Эти результаты подтверждают, что первой стадией реакции является присоединение бисульфит-иона к 2-нафтолу. Не исключено, что разница в кинетике реакции этих двух оксисоединений происходит не от различия в механизме реакции, но от различного соотношения скоростей отдельных ее стадий.

ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИСОЕДИНЕНИЙ ИЗ СУЛЬФОКИСЛОТ

Щелочным плавлением соли бензолсульфокислоты, в которой сульфогруппа связана с атомом углерода ¹⁴C, установлено, что в образующемся феноле гидроксильная группа становится к тому же атому углерода, у которого была сульфогруппа (более, чем на 97%). Следовательно, ариновый механизм нуклеофильного замещения в этом случае не играет сколько-нибудь заметной роли. Это подтверждается также тем, что из *n*-толуолсульфокислоты получается только *n*-крезол [352].

При действии на соль бензолсульфокислоты Na¹⁸OH или K¹⁸OH установлено, что ¹⁸O переходит в гидроксильную группу фенола. Это указывает на то, что кислород фенола происходит из молекулы щелочи, а не сульфокислоты [352, 353].

Недавно опубликованы результаты щелочного плавления, тщательно освобожденных от изомеров 1,2- и 1,4-бензолдисульфокислот, а также *o*- и *p*-фенолсульфокислот. Исследование это показало, что сообщения [354] об образовании из этих соединений резорцина ошибочны и, вероятно, вызваны наличием в исходных соединениях примеси соответствующего *m*-изомера.

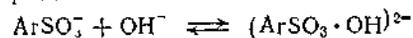
o-Дисульфокислота бензола дает при щелочном плавлении *o*-фенолсульфокислоту, пирокатехин и немного фенола. Из *n*-дисульфокислоты бензола получена только *n*-фенолсульфокислота (и

побочно фенол). Получить гидрохинон из *m*-дисульфокислоты бензола или *m*-фенолсульфокислоты не удалось. *m*-Фенолсульфокислота в условиях щелочного плавления относительно устойчива и лишь медленно превращается в иные, кроме гидрохинона, продукты. Это не может быть объяснено последующим превращением гидрохинона — в условиях щелочного плавления гидрохинон почти не разрушается [355].

Хорошие выходы ряда оксипроизводных бензола и нафталина получены при проведении реакции в водных растворах щелочей под давлением. С моносulfокислотами бензола и нафталина реакция протекает с приемлемыми для техники скоростями при $\sim 350^\circ\text{C}$ и давлениях $\sim 200 \text{ кгс/см}^2$ [356].

Изучение кинетики реакций бензолсульфокислоты и ряда sulfокислот нафталина с водными растворами едкого натра (в автоклаве под давлением) показало, что для большинства sulfокислот порядок реакции равен 2, для бензолсульфокислоты и 2-нафтол-6- и 7-сulfокислот порядок реакции близок к 3 (первый по sulfокислоте, второй — по щелочи).

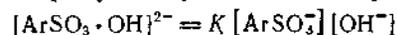
Кинетика реакции позволяет предположить, что реакция щелочного плавления идет в 2 стадии. В первую стадию анион sulfосоли присоединяет ион гидроксила, образуя в результате обратной реакции дивалентный анион:



Продукт присоединения реагирует далее со вторым OH^- -ионом, образуя ионы фенолята и sulfита и воду



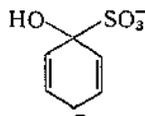
Реакция будет идти по уравнению второго порядка, если наиболее медленной стадией, определяющей скорость всей реакции, будет скорость присоединения первого иона гидроксила к аниону sulfокислоты. Если же наиболее медленной стадией будет превращение продукта присоединения в фенолят-ион, то реакция будет протекать по уравнению третьего порядка. Действительно, равновесная концентрация продукта присоединения равна



и скорость образования фенола:

$$\frac{d[\text{ArO}^-]}{dt} = k [\text{ArSO}_3 \cdot \text{OH}]^{2-} [\text{OH}^-] = kK [\text{ArSO}_3^-] [\text{OH}^-]^2$$

Вероятное строение промежуточного соединения, например для бензолсульфокислоты, следующее:



Необходимость соединения при реакции двух ионов одного знака заряда приводит к тому, что реакция протекает лишь при высокой температуре. Строение промежуточного соединения делает понятным большую устойчивость *m*-фенолсульфокислоты в условиях щелочного плавления и полное исключение образования гидрохинона [355]. В этом случае образование промежуточного соединения должно привести к возникновению отрицательного заряда на атоме углерода, несущего также отрицательно заряженный атом кислорода. Естественно, что образование такого промежуточного продукта чрезвычайно затруднено.

Сравнение скорости реакции двух нафталинмоносulfокислот показывает, что скорость реакции 1-изомера несколько (при 300°C почти в 3 раза) больше. Введение в sulfокислоту второй sulfогруппы значительно (в 10—20 раз) увеличивает скорость реакции. Нафтолсульфокислоты реагируют значительно медленнее не только дисulfокислот, но и соответствующих моносulfокислот. Благодаря этому, возможно получение при плавлении дисulfокислот (например, 1,5- и 2,7-нафталиндисульфокислот) соответствующих нафтолсульфокислот в качестве главных продуктов реакции. Введение метильной группы (на примере 2-метил-6-нафталинсульфокислоты) также несколько (примерно в 3 раза при 300°C) снижает скорость реакции.

Энергия активации всех реакций щелочного плавления относительно высока и колеблется от 34,2 ккал/моль (для 2-метил-6-сulfокислоты) до 47 ккал/моль (для бензолсульфокислоты) [356, 357].

При плавлении 2-нафталинсульфокислоты ранее было отмечено образование небольших количеств нафталина. Объяснялось это тем, что наряду с обычной реакцией замены sulfогруппы на оксигруппу происходит побочная реакция гидролиза с образованием нафталина и sulfата натрия. Однако определение количеств sulfита и sulfата, образующихся при щелочном плавлении 2-нафталинесulfокислоты, показало, что sulfат при реакции не образуется, а выход sulfита количественный или близкий к нему ($\sim 99,5\%$ теоретического). Количество нафталина увеличивается, а количество 2-нафтола уменьшается с увеличением продолжительности взаимодействия соли sulfокислоты с водным раствором едкого натра. Значительные количества нафталина (до 20% от теоретического) образуются и при нагревании 2-нафтола с раствором едкого натра при $395\text{—}400^\circ\text{C}$. В качестве других продуктов расщепления нафтола образуются *o*-толуиловая и *o*-толилпропионовая кислоты и смесь жидких углеводородов. Очевидно, нафталин образуется, как и другие побочные продукты реакции щелочного плавления, в результате дальнейшего окислительно-восстановительного превращения 2-нафтола в этих условиях [358].

2-Нафтол получается согласно патенту более чистым при смешении натриевой соли 2-нафталинсульфокислоты с менее, чем 10%

избытка едкого натра при 255—275°C и последующим нагреванием до 310—350°C [359].

Для получения оксиантрахинонов из соответственных сульфокислот вместо обычно принятого известкового молока можно с успехом применять разбавленный (3—6%-ный) раствор едкого натра при ~150°C. Замена сульфогрупп на оксигруппы происходит при этом без дополнительного вступления оксигрупп. Таким образом, например, может быть получен 2,6-диоксиантрахинон или смесь его с 2,7-изомером [360].

Увеличение масштабов производства важнейших ароматических оксисоединений (фенола, резорцина, 2-нафтола), вызванное, правда, не нуждами производства красителей, привело к поискам увеличения производительности аппаратуры щелочного плавления, в частности, путем использования реакторов непрерывного действия. Фенол и 2-нафтол предложено получать в трубчатых аппаратах высокого давления (200 кгс/см²) с применением водных растворов едкого натра [356]. Имеются предложения по проведению непрерывного плавления соли бензолсульфокислоты в аппаратах непрерывного действия, работающих без давления с безводным едким натром [361]. В аппарате непрерывного действия с мешалкой, делающей 6000 об/мин предложено получать резорцин взаимодействием расплавленного едкого натра с сухой солью 1,3-бензолдисульфокислоты в токе азота, нагретого до 500°C [362].

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИСОЕДИНЕНИЙ ИЗ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

Исследование кинетики реакции хлорбензола с разбавленными (10% и ниже) водными растворами едкого натра и кали при ~300°C показало вопреки прежним утверждениям [363], что реакция замены атома хлора на оксигруппу является обычной бимолекулярной реакцией (типа S_N2) [364]. В этих условиях реакция превращения хлорбензола в фенол протекает очень гладко. Протекает ли эта реакция с промежуточным образованием продукта присоединения иона гидроксила к хлорбензолу (так как это доказано сейчас для многих реакций нуклеофильного замещения хлорнитросоединений) или идет по синхронному механизму, сказать сейчас нельзя.

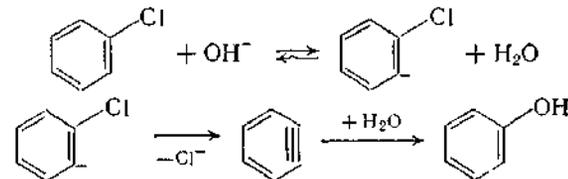
Побочным продуктом при недостатке щелочи или малой продолжительности реакции является дифениловый эфир (C₆H₅)₂O. Вопреки встречающимся в литературе утверждениям [363], гидролиз его щелочью до фенола (также идущий по бимолекулярному механизму) необратим:



В водном щелочном растворе фенолят натрия в дифениловый эфир не превращается.

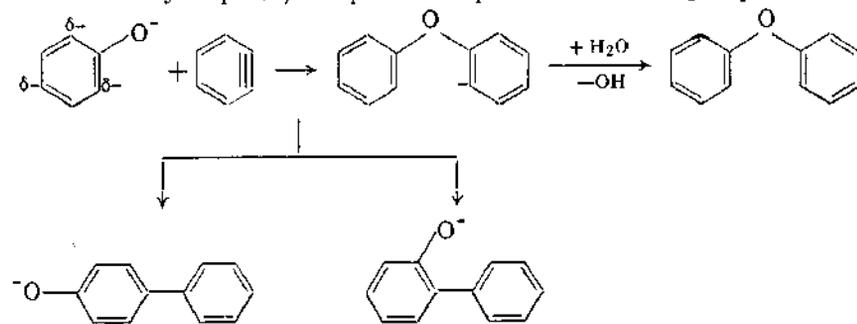
Уменьшение образования дифенилового эфира при добавлении его до реакции в количестве 15—20% от веса хлорбензола объясняется тем, что количество гидролизованного продукта оказывается примерно равным вновь образовавшемуся [364].

При повышении концентрации щелочи до 15—20% и повышении температуры до 340°C, как это доказано опытами с применением хлорбензола-1-¹⁴C, реакция преимущественно идет уже по другому, так называемому ариновому, механизму. Образовавшийся при действии гидроксильного аниона на хлорбензол карбанион, теряя ион хлора переходит в дегидробензол, который, присоединяя молекулу воды, переходит в фенол:



Одновременно идет реакция и обычного нуклеофильного замещения (в 4 н. NaOH при 340°C на 16%) [365]. Промежуточное образование производного дегидробензола объясняет также то, что при взаимодействии отдельных изомеров хлортолуола с едким натром (4 н. раствор) образуется смесь крезолов, в которой во всех случаях преобладает *m*-крезол [366].

Образование побочных продуктов гидролиза хлорбензола — среди них обнаружены кроме дифенилового эфира *o*- и *p*-оксибифенилы (и их фениловые эфиры), 2,6-дифенилфенол — объясняется присоединением дегидробензола к тем атомам фенолят-иона, между которыми распределен отрицательный заряд (атом кислорода и *o*- и *p*-атомы углерода) в орто- и пара-положениях [367].



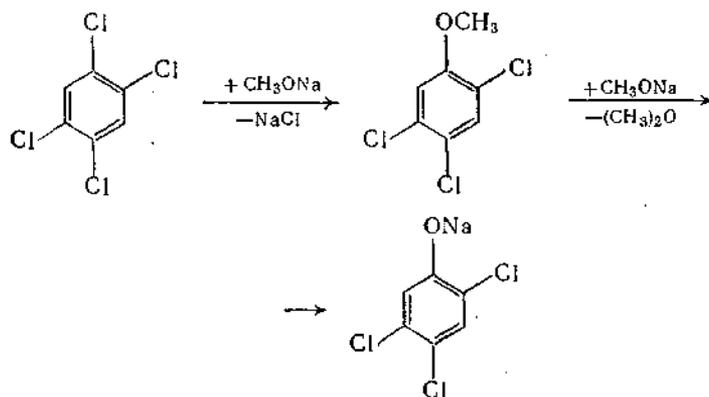
Дальнейшее взаимодействие дегидробензола с анионами *o*- и *p*-оксибифенилов приводит к образованию и иных, указанных выше, побочных продуктов.

При нагревании 1- и 2-хлорнафталинов с водным (0,95 н.) раствором едкого натра образуется и в том и в другом случае смесь

обоих изомеров нафтолов (40% 2-изомера в смеси из 1-хлорнафталина и 20% 1-нафтола из 2-хлорнафталина). Это указывает, что и в этом случае одновременно идет как бимолекулярная реакция, так и реакция по механизму отщепления с промежуточным образованием дегидронафталина. Разная степень изомеризации, очевидно, объясняется различием в соотношении скоростей реакции кинезамещения и прямого замещения хлора на оксигруппу.

При применении в качестве катализатора меди и ее соединений процесс превращения хлорнафталина в нафтол удается провести без образования второго изомера [368].

Из полихлорпроизводных бензола действием щелочи (обычно в спиртовом растворе) получают хлорпроизводные фенола — от монохлор- до пентахлорфенола. Реакция галогенпроизводного со щелочью в спиртовом растворе идет в две стадии: первоначально образуется эфир фенола (и соответствующего спирта), расщепляемый затем алкоголятом металла с образованием фенолята и простого эфира [369], например:



Следует иметь в виду, что и в водных спиртах едкая щелочь находится по преимуществу в виде алкоголята [370]. Доказано, что расщепление алкоголятом простых эфиров фенола и его замещенных идет по S_N2 -механизму с разрывом связи между алкилом и кислородом [371]. Увеличение количества атомов хлора в молекуле бензола увеличивает скорость реакции с метилатом натрия, главным образом, за счет снижения энергии активации реакции (с 34—36 ккал/моль у дихлорбензола до 22 ккал/моль у гексахлорбензола) [372].

Аналогично производным бензола реагируют с метилатом натрия и 1- и 2-хлорнафталины. Первоначально образуются соответствующие метоксинафталины, превращающиеся далее в нафтолы [373].

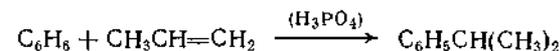
Резорцин предложено получать из *m*-дихлорбензола (и *m*-хлорбромбензола) нагреванием их до 250—300 °С в присутствии соединений меди с растворами фторидов металлов, например фтористого калия [374].

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИСОЕДИНЕНИЙ ЧЕРЕЗ ИЗОПРОПИЛПРОИЗВОДНЫЕ

Относительно недавно к ранее используемым методам получения фенола через бензолсульфокислоту и хлорбензол (под давлением и в паровой фазе) прибавился новый — через кумол (изопропилбензол). Одновременно с фенолом при этом получается ацетон.

Первый завод, производящий фенол и ацетон исходя из кумола, был пущен в СССР в 1949 г. [375]. В США производство фенола этим методом было начато в 1954 г. Явные преимущества метода привели к тому, что в дальнейшем почти все развитие производства фенола в США осуществлялось кумольным методом. В 1965 г. через кумол фенола производили уже больше, чем каким-либо иным методом (43% общего производства синтетического фенола в США) и предполагалось, несмотря на разработку и иных новых методов получения фенола, дальнейшее увеличение удельного веса этого метода [376].

Требующийся для производства фенола кумол получается взаимодействием бензола и пропилена (содержащего пропан) в присутствии хлористого алюминия (в жидкой фазе) или чаще в газовой фазе в присутствии катализатора, содержащего фосфорную кислоту:

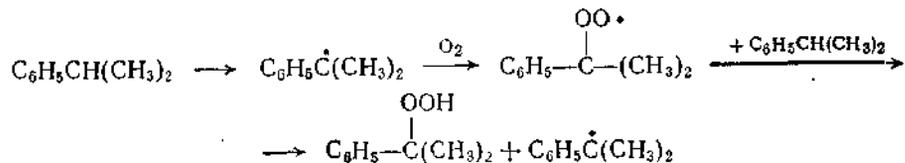


Полученный кумол отделяется от избытка бензола и очищается ректификацией до требуемой степени чистоты (99,8%). Чистый кумол подвергается окислению кислородом воздуха обычно в присутствии щелочи при ~130 °С и давлении, слегка превышающем атмосферное. В результате окисления кумол превращается в относительно устойчивую гидроперекись:



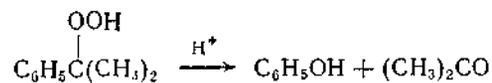
Образование гидроперекиси происходит в результате цепной реакции окисления. Началом развития цепи, очевидно, является образование из кумола в результате отщепления атома водорода радикала $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$. Радикал этот взаимодействует с молекулой кислорода с образованием радикала гидроперекиси, переходящего далее в гидроперекись и исходный радикал в результате

взаимодействия со следующей молекулой кумола:

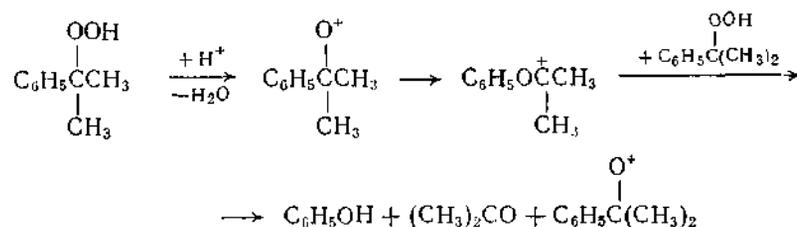


Гидроперекись кумола является относительно устойчивым соединением, сохраняющимся без изменения при комнатной температуре в течение ряда лет. Она может быть перегнана без разложения при остаточном давлении 5 мм и ниже и температуре $\sim 90^\circ\text{C}$.

В то же время в присутствии сильных кислот гидроперекись быстро и почти количественно разлагается с образованием фенола и ацетона:



Предложен механизм этой реакции, допускающий, что перегруппировка происходит в образующемся первоначально катионе с положительно заряженным атомом кислорода [377]:



Образующийся в результате перегруппировки карбоний-ион при взаимодействии со второй частицей гидроперекиси образует фенол и ацетон, регенерируя катион с положительно заряженным атомом кислорода.

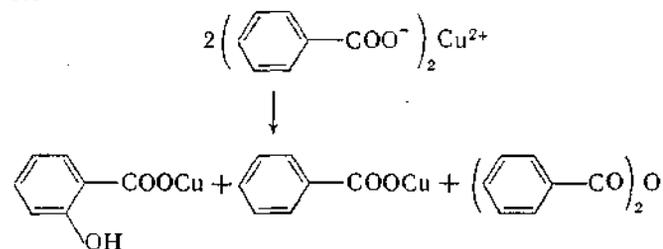
В производстве окисление кумола ведут с малой степенью превращения. Содержащая гидроперекись реакционная смесь разлагается 10—25%-ной серной кислотой при $55\text{--}65^\circ\text{C}$. После промывки водой продукт разложения содержит 76% кумола, только 14% фенола и 8% ацетона. В некоторых случаях до разложения получают высококонцентрированную гидроперекись. Смесь продуктов разложения разделяется на ректификационной установке. В качестве побочных продуктов при термическом разложении гидроперекиси в процессе ее получения образуется немного α -метилстирола и ацетофенона. Преимуществом этого метода является минимальный расход реагентов. Для превращения бензола в фенол требуется пропилен (превращающийся при этом в ацетон) и воздух.

Аналогично из замещенных кумола предложено получать замещенные фенола, например нитрофенолы [378], из *n*-изопропилтолуола — *n*-крезол [379]. Из полиизопропилбензолов могут быть получены полиоксибензолы, например резорцин, флороглуцин [380]. Из 2-изопропилнафталина может быть получен 2-нафтол [381].

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИСОЕДИНЕНИЙ ИЗ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Разработан новый интересный метод получения фенола, исходя из бензойной кислоты, а также ряда других оксисоединений из соответствующих карбоновых кислот. Ранее было известно [382], что при нагревании бензоата меди образуется смесь продуктов, содержащая фенол, салициловую кислоту и фениловый эфир бензойной кислоты.

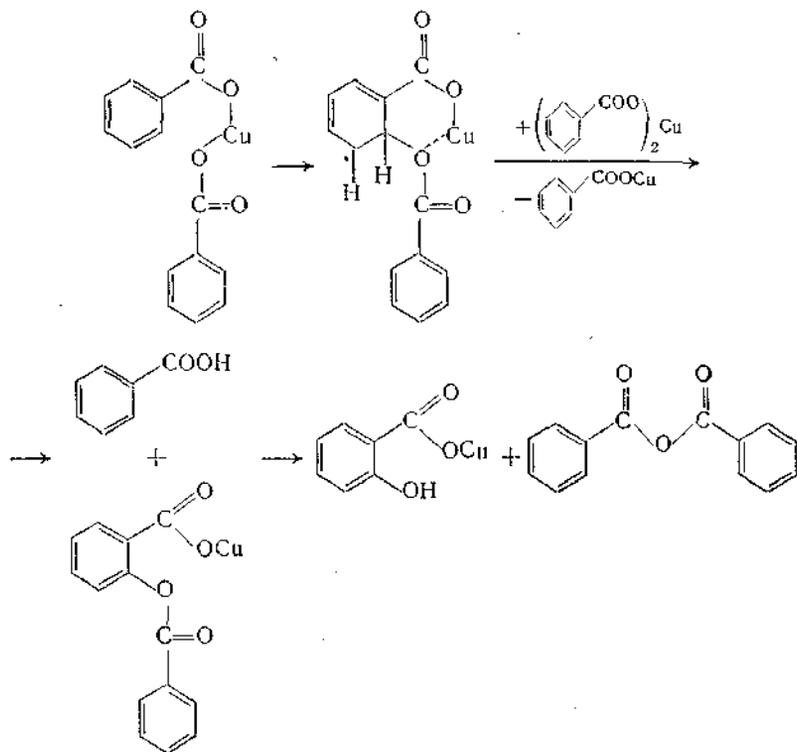
Детальное исследование термического превращения медной соли бензойной кислоты привело как к пониманию механизма превращений, так и к нахождению условий, оптимальных для получения того или иного продукта реакции. Так, при нагревании бензоата двухвалентной меди в инертных органических растворителях до $250\text{--}260^\circ\text{C}$ происходит со значительной скоростью реакция окисления ароматического кольца за счет двухвалентной меди. Результаты реакции, приводящей к превращению бензойной кислоты в салициловую, могут быть представлены следующим суммарным уравнением:



В качестве растворителя пригодны алифатические углеводороды, смеси углеводородов (например, минеральное масло), фторпроизводные углеводородов, циклогексан. Последний вследствие низкой температуры кипения требует работы под давлением, но зато его легче отделить от продуктов реакции, чем высококипящие растворители.

Реакция протекает в несколько стадий. Вероятно, сперва в результате передачи одного электрона от атома кислорода к атому меди образуется циклогексаденильный радикал, реагирующий далее с бензоатом двухвалентной меди с образованием солей закиси

меди *O*-бензоилсалициловой и бензойной кислот, а также свободной бензойной кислоты:



Промежуточное образование соли *O*-бензоилсалициловой кислоты доказывается выделением ее из реакционной массы. Далее бензойная кислота, реагируя с солью бензоилсалициловой кислоты, образует соль салициловой кислоты и бензойный ангидрид (также обнаруженный среди продуктов реакции).

Степень превращения в салициловую кислоту может быть увеличена добавлением избытка основного карбоната меди, превращающего образующуюся при реакции бензойную кислоту в исходную медную соль. Выделяющаяся при солеобразовании вода гидролизует бензойный ангидрид.

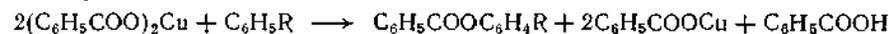
Степень превращения может быть увеличена также пропусканьем воздуха в реакционную смесь для окисления солей закиси меди в соли окиси.

Выделенная из реакционной массы смесь кислот содержит до 63% салициловой кислоты. Для отделения ее от бензойной кислоты предложено использовать экстракцию органическими растворителями после связывания салициловой кислоты в виде комплекса

с трехвалентным железом. Аналогично получены соответствующие оксикарбоновые кислоты из гомологов бензойной кислоты и ряда ее замещенных.

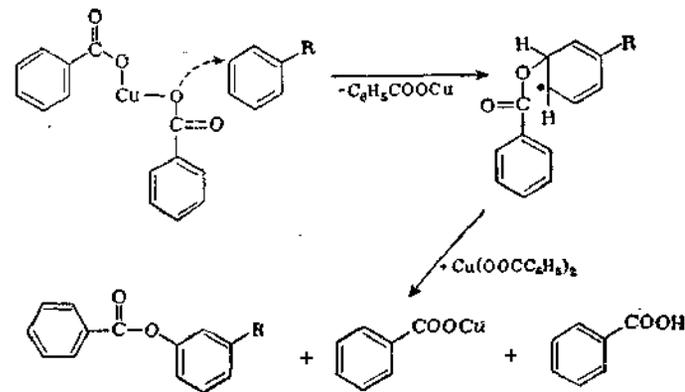
Оксигруппа вступает всегда в орто-положение к карбоксильной группе (содержание изомерных оксикислот в салициловой кислоте, полученной из бензойной кислоты, менее 1%). В качестве побочного продукта в результате декарбоксилирования образуется фенол [383].

Если в качестве растворителя при этой реакции взять ароматическое соединение, например толуол, другие гомологи бензола, ряд замещенных бензола (фтор- и хлорбензол, нитробензол, дифениловый эфир), то в ряде случаев в тех же условиях главным становится иное направление реакции. В результате воздействия медной соли бензойной кислоты на молекулу растворителя вместо атома водорода ароматического кольца входит бензоилоксигруппа. Образуется смесь изомеров бензоилоксисоединений, в которых всегда (при наличии как орто-, пара-, так и мета-ориентирующих заместителей) преобладает мета-изомер. Суммарная реакция может быть представлена схемой:



То, что состав получающейся при реакции смеси изомеров от природы заместителя не зависит, делает правдоподобным радикальный характер реакции.

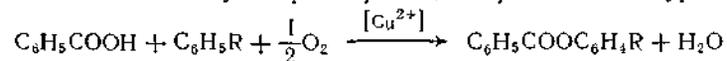
Предложен следующий механизм реакции, близкий к изложенному выше для образования салициловой кислоты:



Выход бензоилоксисоединения близок к 50% от ожидаемого. Побочно всегда образуется соответствующая салициловая кислота и фенол. И в этом случае степень превращения соли бензойной кислоты в продукт реакции (бензоилоксисоединение) может быть увеличена добавлением окиси меди и пропусканьем воздуха,

регенерирующего бензоат меди(II) из бензойной кислоты и ее медной соли(I).

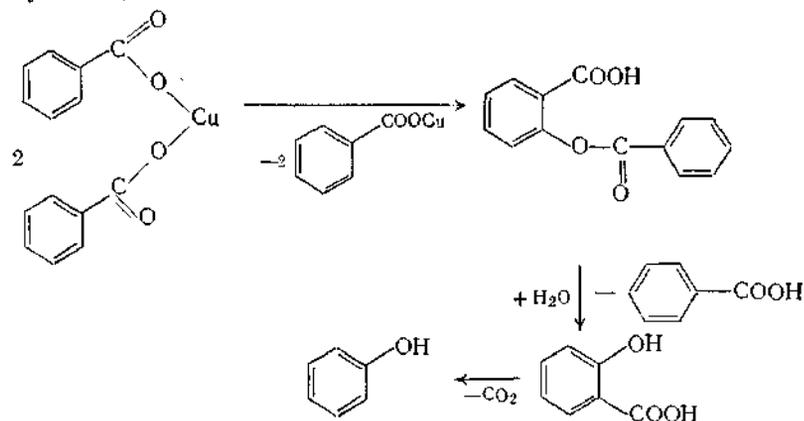
Пропускание воздуха позволяет работать с каталитическими количествами меди и суммарная реакция протекает по уравнению:



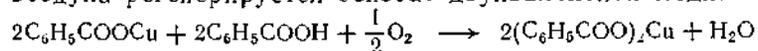
Гидролизом эфира бензойной кислоты может быть получен соответствующий фенол.

В гомологах бензола в некоторой степени происходит вступление бензоилоксигруппы и в боковую цепь с образованием производных бензилового спирта [384].

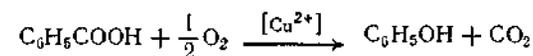
Наиболее интересные практические результаты получены при проведении разложения медных солей карбоновых кислот в протонсодержащих растворителях. В этом случае в определенных условиях главным (и почти единственным) продуктом превращения бензойной кислоты становится фенол. При этом оксигруппа, как это было доказано опытами с бензойной кислотой, содержащей карбоксильную группу у меченого ^{14}C -атома углерода бензольного кольца, становится в орто-положение к атому углерода, у которого находилась карбоксильная группа [385]. Это же было доказано изомерным составом продуктов превращения замещенной бензойной кислоты. В качестве протонсодержащего растворителя может применяться вода (при работе под давлением при температуре выше 200 °C) [386]. Однако наиболее интересным практическим растворителем оказалась бензойная кислота. Процесс осуществляется при 220—250 °C пропусканием водяного пара и воздуха. Реакция в этом случае идет по схеме:



Из соли закиси меди и свободной бензойной кислоты при действии воздуха регенерируется бензоат двухвалентной меди:



Суммарное уравнение процесса:



Первичным продуктом превращения и здесь может быть циклогексадиенильный радикал строения, приведенного выше, при рассмотрении реакции с образованием салициловой кислоты. Дальнейший ход реакции отличается тем, что в избытке бензойной кислоты образуется не соль, а свободная *O*-бензоилсалициловая кислота. В присутствии воды она гидролизуется до салициловой кислоты, которая затем быстро (период ее полураспада в этих условиях измеряется секундами) декарбоксилируется до фенола.

Как видно из суммарного уравнения, соли меди при реакции не расходуются, они являются гомогенными катализаторами реакции. Практически применяется добавка к солям меди солей магния, промотирующих действие меди. Так как температура реакции выше температуры кипения фенола, то по мере образования фенол улетучивается с водяным паром. Смесь паров поступает на колонку. Подачей на нее толуола вода отделяется от фенола в виде азеотропа с толуолом, а фенол очищается ректификацией.

Для удаления накапливающихся в окислителе смол часть содержимого его направляется на экстракцию водой. Нерастворимые в воде смолы отделяются, а водный экстракт, содержащий бензойную кислоту и ее медные и магниевые соли, возвращается в окислитель. Указывается, что выход фенола доходит до 95% [387]. Процесс используется на 3 предприятиях — одном в США (мощность ~18000 т/год), а также в Канаде и в Голландии [388].

Этот метод получения фенола интересен тем, что в отличие от всех остальных методов он использует в качестве исходного углеводорода не бензол, а более доступный толуол.

С целью уменьшения образования смол при этом процессе испытано применение (при работе в среде бифенила) антиокислителей, например, бис(4-окси-3,5-ди-*tert*-бутилфенил)сульфида и аналогичных соединений [389].

Аналогично из гомологов бензойной кислоты предложено получать гомологи фенолов. Оксигруппа всегда вступает в орто-положение к месту, которое было занято карбоксильной группой. Поэтому из *o*- и *n*-толуиловой кислот получается *m*-крезол, а из *m*-толуиловой — смесь *o*- и *n*-крезолов (в соотношении 40:60) [390].

ЗАМЕНА НА ГИДРОСИЛ АТОМА ВОДОРОДА

Исследование механизма термического парофазного окисления бензола в фенол показало, что реакция носит цепной характер и течение ее может быть описано кинетикой вырожденного взрыва. Увеличение поверхности реактора тормозит как суммарную скорость реакции, так и образование фенола, которое индуцируется

окислением ряда других органических соединений. Наряду с процессами окисления происходит образование значительных количеств продуктов пиролиза бензола и фенола [391].

Фенолы предложено получать из углеводов действием кислорода при 100—120 °С под давлением в присутствии катализаторов и фтористоводородной или бромфтористоводородной кислоты при малых степенях превращения. Выходы, согласно патентам, высокие. Из толуола таким образом получается *o*-крезол, из нафталина — 2-нафтол [392]. Описано получение фенола окислением бензола кислородом при 650—750 °С и 1,5—2 кгс/см² в присутствии небольшого количества воды и бромистого водорода (или веществ его образующих) [393].

Фенол получен из бензола при окислении атомарным кислородом в вакууме [394]. Озонирование паров бензола в сухом воздухе дает лишь 25—30% фенола на вступивший в реакцию бензол (реагирует незначительная часть бензола) [395].

Окислением бензола в водном растворе солей металлов при воздействии радиации получены выходы фенола до 9% на загруженный бензол [396]. Радиационное окисление неочищенного бензола дает лучший выход фенола, чем окисление чистого углеводорода. Объясняется это тем, что, примеси, автоокисляясь, действуют как инициаторы цепного окислительного процесса [397].

Разработан технически метод получения фенола из бензола окислением посредством воздуха или кислорода водной эмульсии бензола при облучении γ -лучами (⁶⁰Co). Температура реакции ~200 °С. Недостаток — побочное образование смол (в результате дальнейшего превращения фенола и диоксибензола) [398].

Предлагается получать фенол окислением бензола кислородом в присутствии паров воды при ~670 °С на инертном флюидизированном носителе при повышенном давлении [399]. Малые количества фенола получены при пропускании воздуха через бензол, содержащий TiCl₃ [400]. Аналогично окислены толуол и нафталин [401] (окисление толуола до крезоло см. также [402]). В литературе указывается, что фирмой Schenectady Chemical Co. осуществлено промышленное окисление бензола до фенола на установке производительностью ~10 000 т/год [376].

Нафтолы предложено получать окислением нафталина в жидкой фазе при повышенных температуре и давлении в присутствии окислов железа, серебра и меди с непрерывной азеотропной отгонкой образующейся воды [403].

Оксиантрахиноны могут быть получены нагреванием антрацена или антрахинона в жидкой фазе при 220—300 °С под давлением с водой и источником иона брома [404].

Описаны методы прямого введения оксигруппы в ароматическое ядро действием на ароматические соединения и иных, кроме кислорода, окислителей, в частности органических перекисей.

При окислении ароматических углеводородов до фенолов органическими перекисями с применением борной кислоты как катализатора, выход окисоединений повышается при добавлении каталитических количеств пиридина [405]. При действии диизопропилпероксидикарбоната на некоторые реакционноспособные ароматические соединения в присутствии катализаторов реакций Фриделя — Крафта получены крезолы, а также оксипроизводные полиалкилбензолов, анизолов и полналкоксибензолов. Метод полезен для получения 2,4-диметоксифенола и 2,4,6-триметоксифенола. Ориентация оксигруппы указывает на электрофильный характер замещения [406].

Небольшое количество (15%) фенола и пиридин получены при освещении ультрафиолетовым светом бензольного раствора *N*-пиридинооксида. Механизм реакции неясен. Возможно, первично образуется оксепин, как известно, переходящий при действии пиридина в фенол [407].

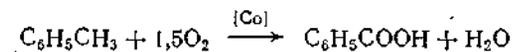
Прямое гидроксильное ароматического ядра может быть в некоторых случаях осуществлено также за счет восстановления уже имеющегося в ядре заместителя. Например, 1,8-динитронафталин легко превращается за счет восстановления одной из нитрогрупп до нитрозогруппы в 4-нитрозо-5-нитронафтол при действии разбавленных растворов щелочей [408].

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

СИНТЕЗ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ОКИСЛЕНИЕМ

В последнее время масштабы производства бензойной кислоты, а также ди- и поликарбоновых кислот бензола значительно увеличились. При этом большое развитие получили методы производства их окислением, использующие наиболее дешевый окислитель — кислород воздуха.

Бензойная кислота, потребность в которой значительно возросла в связи с переработкой ее в фенол (см. стр. 1797), производится по преимуществу окислением толуола кислородом воздуха в жидкой фазе в присутствии катализатора, растворимой в толуоле соли кобальта. Окисление идет при 130—140 °С и соответственно повышенном давлении. Уравнение реакции:



Окисление заканчивается при наличии в реакционной массе значительного количества толуола. Кроме бензойной кислоты и продуктов промежуточных степеней окисления толуола — бензильного спирта, бензальдегида, бензильного эфира бензойной кислоты — в реакционной массе присутствуют в небольшом количестве

бифенил и все три изомера метилбифенила. Образование этих продуктов является следствием радикального характера реакции.

По этому методу организовано крупнотоннажное производство бензойной кислоты, используемой в качестве промежуточного продукта синтеза фенола из толуола [388]. Продукты неполного окисления рекомендуется возвращать в процесс [409]. Из трет-алкилзамещенных толуола аналогично получены трет-алкилзамещенные бензойной кислоты [410].

n-Нитробензойную кислоту предложено получать из *n*-нитротолуола окислением его воздухом (или озоном) под давлением в среде пропионовой кислоты и в присутствии CoVg_2 и MnVg_2 в качестве катализаторов [411].

При окислении в приведенных для толуола условиях ксилолы образуют соответствующие толуиловые кислоты. Для окисления *m*- и *n*-ксилолов непосредственно до изофталевой и терефталевой кислот разработан метод окисления воздухом в жидкой фазе при 125—275 °С и давлении до 40 кгс/см² добавлением уксусной кислоты в качестве растворителя и использованием в качестве катализатора бромидов некоторых тяжелых металлов (Со, Мп, Мо). Метод этот используется промышленностью [412, 413].

Бензолдикарбоновые кислоты предложено получать из соответствующих диэтилбензолов окислением их кислородом в среде карбоновых кислот в присутствии соединений марганца [414]. Терефталевую кислоту предложено получать окислением воздухом *n*-диизопропилбензола [415].

Наиболее распространенным сырьем для получения терефталевой кислоты, однако, является *n*-ксилол. В промышленности используется и двухстадийное окисление. Ксилол сперва окисляют до *n*-толуиловой кислоты, затем ее этерифицируют метиловым спиртом и окисляют вторую метильную группу. Терефталевая кислота имеет большое значение как исходный продукт для синтеза полиэфирного волокна. Известное применение находит она и в синтезе красителей [413].

Опубликован обзор по жидкофазному окислению гомологов ароматических углеводородов и их замещенных посредством кислорода, а также содержащими его газами [416].

В ряде случаев используются для получения карбоновых кислот из гомологов бензола и иные кроме воздуха окислители. Например, бензойную, изофталевую и терефталевую кислоты предложено получать окислением толуола и ксилолов действием водной азотной кислоты при температуре выше 150 °С под давлением. Из замещенного толуола получают замещенные бензойной кислоты [417]. Окислением азотной кислотой *n*-ксилола фирма Дюпон производит *n*-терефталевую кислоту [413].

Окислением азотной кислотой предложено получать терефталевую кислоту из *n*-диизопропилбензола [418], бензофенон-3,4,3',4'-

тетракарбоновую кислоту из 1,1-бис(3,4-диметилфенил)этана [419], сульфопроизводные бензойной кислоты из сульфокислот кумола [420].

Для получения карбоновых кислот производных полициклических углеводородов, например, нафталинкарбоновых кислот из соответствующих им гомологов нафталина, удобным окислителем оказался водный раствор бихромата натрия при работе в автоклаве при 250 °С, выходы большей частью выше 90% [421]. Окисление другими окислителями, как известно, часто приводит в случае полициклических углеводородов к окислению ароматического ядра, не затрагивая алкильной группы, с образованием гомологов хинонов.

Важнейшей карбоновой кислотой ароматического ряда остается фталевая кислота. Мировые мощности производства ее ангидрида окислением нафталина и *o*-ксилола в паровой фазе над содержащими ванадий катализаторами превышают в настоящее время 1 млн. т в год. Такие масштабы производства стимулировали конструирование аппаратов большой мощности.

Известное применение нашли в производстве фталевого ангидрида системы с флюидным катализатором. Преимущества этого метода — облегчение съема тепла, возможность постройки агрегатов мощностью свыше 30 000 т фталевого ангидрида в год, большая безопасность работы, уменьшение отношения воздух:нафталин и благодаря этому упрощение конденсации [422]. Указывается, что в США в 1966 г. более 50% фталевого ангидрида было выработано на установках с псевдоожиженным слоем.

Для окисления *o*-ксилола по преимуществу используется стационарный слой катализатора. Сообщается о разработке и техническом применении флюидного катализатора, позволяющего работать как на *o*-ксилоле, так и нафталине, а также на смеси их [423].

Различные методы производства фталевого ангидрида подробно изложены в специальной монографии [424].

Окислением посредством воздуха над ванадиевыми катализаторами предложено получать из дурола (1,2,4,5-тетраметилбензола) диангидрид пиромеллитовой (1,2,4,5-бензолтетракарбоновой) кислоты, интересный как исходный материал для синтеза полимеров [425].

Разработаны каталитические методы получения нитрилов кислот из гомологов бензола действием на них аммиака. Температура процесса 525—550 °С, давление атмосферное. Для этого процесса рекомендуются катализаторы, содержащие молибден или никель [426].

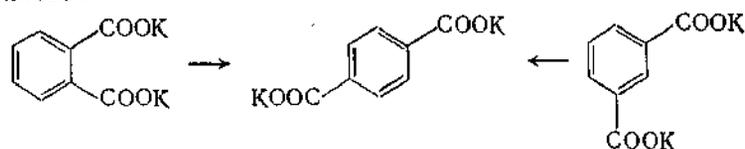
Предложено проводить получение нитрилов действием на гомологи бензола и нафталина аммиаком и воздухом [427].

Нитрилы могут быть использованы как для получения кислот (например, терефталевой из *n*-ксилола) [428], так и для синтеза иных соединений [429].

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ СОЛЕЙ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Давно известно, что окскарбонные кислоты ароматического ряда могут быть превращены в результате перемещения карбоксильной группы в изомерные им соединения. В настоящее время установлено, что аналогичной изомеризации могут подвергаться при более высокой температуре и незамещенные карбоновые кислоты ароматического ряда.

Одним из наиболее интересных примеров такого рода изомеризаций является получение терефталевой кислоты из фталевой и изофталевой:

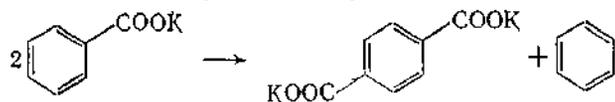


Изомеризации обычно подвергают дикальциевую соль бензолдикарбоновой кислоты. Температура процесса 400—450 °С. Существенно отсутствие воды и свободной кислоты. Обычно процесс ведут под давлением двуокиси углерода (до 50 кгс/см²). Реакция катализируется введением в реакционную массу солей некоторых металлов. Одним из лучших катализаторов является подвид кадмия.

Указывается, что выход терефталевой кислоты из фталевой достигает 95%. Изофталевая кислота изомеризуется труднее, чем орто-изомер.

Изомеризацией можно получить и ряд других кислот. Так, из дифеновой кислоты удается получить 4,4'-бифенилкарбоновую кислоту. Из нафталевой кислоты — 2,6-нафталиндикарбоновую кислоту. Возможен и межмолекулярный перенос карбоксильной группы.

Так, калиевая соль бензойной кислоты в условиях, близких к указанным для изомеризации дикарбоновых кислот бензола, превращается в дикальциевую соль терефталевой кислоты и бензол:



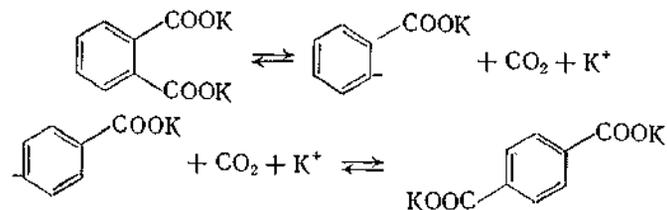
Любопытно, что при использовании в качестве исходных продуктов бензоатов стронция и бария получается в результате диспропорционирования соль фталевой кислоты.

2,6-Нафталиндикарбоновая кислота может быть получена диспропорционированием калиевых солей как 1-, так и 2-нафтойных кислот [431].

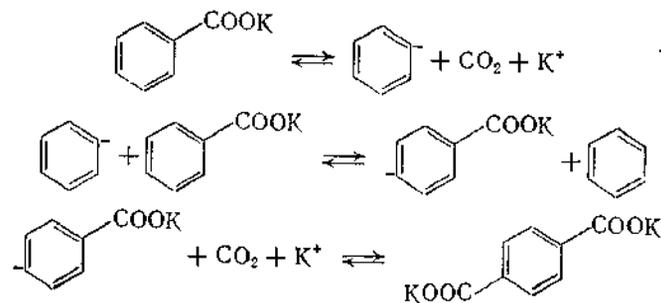
Отмечена зависимость строения продуктов диспропорционирования нафтойных кислот от температуры. Так, при 400 °С из калие-

вой соли 2-нафтойной кислоты образуется 2,3-нафталиндикарбоновая кислота, а при 450 °С — 2,6-изомер. Только 2,3-изомер получается из натриевой соли 2-нафтойной кислоты (при температуре до 500 °С) [432]. Бариевые соли обеих нафтойных кислот образуют в результате диспропорционирования смесь дикарбоновых кислот нафталина с орто- и пери-расположением карбоксильных групп — 1,2-, 1,8- и 2,3-нафталиндикарбоновых кислот [431]. Возможно получение этим методом и дикарбоновых кислот гетероциклического ряда.

Механизм реакции изомеризации и диспропорционирования, вероятно близки. Исследование изомеризации и диспропорционирования в атмосфере двуокиси углерода, меченной ¹⁴C, показало, что при этом радиоактивный углерод переходит в карбоксильные группы терефталевой кислоты. Вероятный механизм изомеризации, например, фталевой кислоты в терефталевую может быть представлен схемой, согласно которой первоначально в результате отщепления двуокиси углерода образуется карбанион, который затем атакуется в пара-положение к карбоксилатной группе:



В случае диспропорционирования (например, соли бензойной кислоты) образующийся первоначально в результате отщепления углекислоты анион C₆H₅⁻, реагируя со второй молекулой соли бензойной кислоты отнимает от нее протон и переходит в бензол. Образовавшийся из бензоата калия в результате потери протона анион с отрицательным зарядом у атома углерода в пара-положении к COOK-группе по приведенной выше схеме, присоединяя CO₂ и K⁺, переходит в дикальциевую соль терефталевой кислоты:



Производство терефталевой кислоты мощностью около 5000 т в год с использованием в качестве сырья как фталевой, так и бензойной кислоты начато в Японии в 1958 г. Изомеризация ведется при 420 °С с применением в качестве катализатора солей цинка или кадмия. Указывается, что выход терефталевой кислоты выше 95%. Едкое кали регенерируется и возвращается в процесс [433].

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Cerfontain, *Rec. trav. chim.*, **84**, 551 (1965); обзор по реакции сульфирования H. Cerfontain, *Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation*, Нью-Йорк, 1968. — 2. R. J. Gillespie, *J. Chem. Soc.*, 2493, 2516 (1950). — 3. W. A. Cowdrey, D. S. Davies, *J. Chem. Soc.*, 1871 (1949). — 4. A. W. Kaandorp, H. Cerfontain, F. L. J. Sixma, *Rec. trav. chim.*, **81**, 969 (1962). — 5. A. W. Kaandorp, H. Cerfontain, F. L. J. Sixma, *Rec. trav. chim.*, **82**, 113 (1963); A. W. Kaandorp, H. Cerfontain, *Rec. trav. chim.*, **88**, 725 (1969); A. J. Prinsen, H. Cerfontain, *Rec. trav. chim.*, **88**, 833 (1969). — 6. C. W. Kort, H. Cerfontain, *Rec. trav. chim.*, **86**, 865 (1967). — 7. C. W. Kort, H. Cerfontain, *Rec. trav. chim.*, **87**, 24 (1968). — 8. C. W. Kort, H. Cerfontain, *Rec. trav. chim.*, **88**, 860, 1298 (1969). — 9. Н. Н. Ворожцов мл., *Анил-крас. пром.*, **4**, 85 (1934); *Пром. орг. хим.*, **5**, 392 (1938). — 10. A. C. M. Wanders, H. Cerfontain, *Rec. trav. chim.*, **86**, 1199 (1967).

11. Е. А. Шилов, Ф. М. Вайнштейн, *Укр. хим. ж.*, **21**, 58 (1955). Я. К. Сыркин, В. И. Якерсон, С. Е. Шноль, *ЖОХ*, **29**, 187 (1959). — 12. С. Е. Шноль, Я. К. Сыркин, В. И. Якерсон, Л. А. Блюменфельд, *ДАН СССР*, **101**, 1075 (1955); F. Megson, *Diss. Abstr.*, **18**, 793 (1958). — 13. В. А. Коптюг, С. А. Школьник, *Ж. орг. хим.*, **1**, 1452 (1965). — 14. В. А. Коптюг, С. А. Школьник, *Ж. орг. хим.*, **2**, 1870 (1966). — 15. Tennessee Corp., пат. США 2798089, 2831020, 2841612; W. H. C. Rueggeberg, T. W. Sauls, S. L. Norwood, *J. Org. Chem.*, **20**, 455 (1955). — 16. СССР, пат. США 3133117. — 17. В. О. Лукашевич, *ДАН СССР*, **99**, 995 (1954); **112**, 872 (1957); N. H. Christensen, *Studies on sulfonic acids anhydrides*, Roskilde, Risø Report, 169 (1968). — 18. А. А. Спрысков, *ЖОХ*, **18**, 1371 (1948); *Allied Chemical & Dye Corp.*, пат. США 2697117, 1951. — 19. УСС, пат. США 2692279. — 20. *Allied Chemical & Dye Corp.*, пат. США 2704295.

21. Monsanto Chemical Co., пат. США 2693487. — 22. Monsanto Chemical Co., пат. США 2889360. — 23. Monsanto Chemical Co., пат. США 2889361. — 24. А. П. Шестов, Н. А. Осипова, *ЖОХ*, **29**, 595 (1959). — 25. А. П. Шестов, Н. А. Осипова, З. А. Павлова, авт. свид. СССР 94284; Т. Д. Шишкина, П. С. Тимофеев, А. И. Кочетова, авт. свид. СССР 156551. — 26. Technion Research & Development Foundation, пат. США 3268578. — 27. The Vulcan Chemical Co, пат. США 2807641; FH, пат. ФРГ 1104500. — 28. FH, англ. пат. 947866; пат. США 3097235. — 29. Hooker Chemical Co., англ. пат. 1024496. — 30. Stepan Chemical Co., пат. США 3227750.

31. С. П. Старков, А. А. Спрысков, *ЖОХ*, **27**, 3067 (1967). — 32. L. Vollbracht, H. Cerfontain, F. L. J. Sixma, *Rec. trav. chim.*, **80**, 11 (1961). — 33. А. А. Спрысков, Б. Г. Гнедин, *ЖОХ*, **33**, 1082 (1963). — 34. H. Cerfontain, F. L. J. Sixma, L. Vollbracht, *Rec. trav. chim.*, **82**, 659 (1963); **83**, 226 (1964). — 35. А. А. Спрысков, *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **4**, 981 (1961). А. С. М. Wanders, H. Cerfontain, C. W. Kort, *Rec. trav. chim.*, **86**, 301 (1967). — 36. А. А. Спрысков, Т. Потапова, *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **5**, 280 (1962). — 37. P. H. R. Lion, фр. пат.

1397422. — 38. Tennessee Corp., пат. США 2841612. — 39. Tennessee Corp., пат. США 2828333. — 40. Chemetron Corp., пат. ФРГ 1160433.

41. А. А. Спрысков, авт. свид. СССР 136363. — 42. H. Cerfontain, A. Teider, *Rec. trav. chim.*, **86**, 527 (1967). — 43. А. Н. Шебуев, Н. И. Амнатов, Т. С. Бекасова и др., авт. свид. СССР 165746. — 44. СССР, пат. США 3155716. — 45. СССР, пат. США 2955134. — 46. А. Ито, Н. Нiyama, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **67** (1), 57 (1964); С. А., **60**, 15793 (1964); *Kagaku To Kogyo (Osaka)*, **37** (1), 38 (1963); С. А., **60**, 9109 (1964). — 47. Н. Н. Дыханов, Г. Н. Никитенко, авт. свид. СССР 162855. — 48. CIBA AG, пат. ФРГ 1167333. — 49. NAC, пат. ФРГ 1157213. — 50. Б. В. Пассет, М. Е. Галанов, *ЖПХ*, **36**, 1793 (1963).

51. С. Н. Чалых, И. И. Громова, Г. В. Шекина, И. В. Покровская, авт. свид. СССР 169521. — 52. Н. С. Докунихин, Л. А. Гаева, *ЖОХ*, **33**, 2727 (1963). — 53. Н. С. Докунихин, *Some Problems of Anthraquinone Chemistry* в кн.: *Recent Progress in the Chemistry of Natural and Synthetic Colouring Matters and related Fields*, ed. T. S. Gore, Dedicated to Prof. K. Venkataraman, New York, 1962, стр. 555—560. — 54. J. M. Arends, H. Cerfontain, *Rec. trav. chim.*, **85**, 93 (1966). — 55. H. C. Brown, W. H. Bonner, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 605 (1954). — 56. FBy, пат. ФРГ 913772. — 57. FBy, пат. ФРГ 913771. — 58. О. И. Кочетова, П. Н. Ершов, авт. свид. СССР 119876; П. Н. Ершов, И. Е. Шаранова, авт. свид. СССР 122747. — 59. G, пат. США 2999869. — 60. G, пат. США 3079409.

61. В. А. Иванова, Е. В. Попова, М. И. Гольдфарб, Н. Г. Иванова, В. А. Хомак, авт. свид. СССР 138614. — 62. В. А. Иванова, Е. В. Попова, М. И. Гольдфарб, Н. Г. Иванова, В. А. Хомак, авт. свид. СССР 129655. — 63. G, пат. США 2900397. — 64. Н. С. Докунихин, Л. А. Гаева, *Ж. орг. хим.*, **1**, 201 (1965). — 65. В. А. Коптюг, *Изомеризация ароматических соединений*, Новосибирск, 1963, стр. 143. — 66. Е. А. Шилов, М. Н. Богданов, А. Е. Шилов, *ДАН СССР*, **92**, 33 (1953). — 67. ICI, пат. США 2978499. — 68. ICI, англ. пат. 839663. — 69. ICI, пат. США 2978500. — 70. Sun Oil Co., пат. США 3239559.

71. J. Gasparic в кн.: *Handbuch der Papierchromatographie* (ed. I. M. Hais and K. Macek), Bd. I, Иена, 1958, S. 609—613. — 72. Е. В. Соколова, *Зав. лаб.*, **27**, 150 (1961). — 73. G. Spencer, V. Nield, *Chem. & Ind. (London)*, 922 (1956). — 74. M. Večeta, J. Gasparic, J. Borecky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **20**, 1380 (1955). — 75. J. Borecky, *J. Chromatography*, **2**, 612 (1959). — 76. А. П. Шестов, Н. А. Осипова, К. К. Петухова, *ЖОХ*, **31**, 1780 (1961). — 77. Э. С. Левин, А. П. Шестов, *ДАН СССР*, **96**, 999 (1954); Э. С. Левин, Н. А. Осипова, *ЖОХ*, **32**, 2084 (1962); R. C. Bowers, H. D. Russel, *Analyt. Chem.*, **32**, 405 (1960). — 78. Е. А. Грибова, Э. С. Левин, *Зав. лаб.*, **24**, 1356 (1958). — 79. Е. А. Грибова, *Зав. лаб.*, **27**, 154 (1961). — 80. В. А. Коптюг, С. А. Школьник, *Ж. орг. хим.*, **1**, 1448 (1965).

81. J. M. Arends, H. Cerfontain, I. S. Herschberg, A. J. Prinsen, A. C. M. Wanders, *Analyt. Chem.*, **36**, 1802 (1964). — 82. А. Ито, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **60**, 1004 (1957); С. А., **53**, 11110 (1959); А. Ито, S. Kitahara, H. Niyama, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **66**, 1587 (1963); С. А., **60**, 13203 (1964). — 83. H. de Vries, H. Cerfontain, *Rec. trav. chim.*, **86**, 875 (1967). — 84. L. Melander, *Arkiv Kemi*, **2**, 213 (1950); T. G. Bonner, F. Bowyer, G. Williams, *J. Chem. Soc.*, 2650 (1953); W. M. Lauer, W. E. Noland, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3689 (1953). — 85. G. M. Bennett, J. C. D. Brand, D. M. James, T. G. Saunders, G. Williams, *J. Chem. Soc.*, 474, 1185 (1947). — 86. T. G. Bonner, F. Brown, *J. Chem. Soc.*, (B) 658 (1966). — 87. R. J. Gillespie, D. G. Norton, *J. Chem. Soc.*, 971 (1953). — 88. Atlantic Refining Co., пат. США 2934571. — 89. P. M. Heertjes, *Rec. trav. chim.*, **77**,

693 (1958). — 90. G. Olah, S. Kuhn, A. Mlimkó, J. Chem. Soc., 4257 (1956); L. L. Ciaccio, R. A. Marcus, J. Am. Chem. Soc., 84, 1838 (1962).

91. S. J. Kuhn, G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc., 83, 4564 (1961); G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. H. Flood, J. C. Evans, J. Am. Chem. Soc., 84, 3687 (1962). — 92. Dow, пат. США 3162675. — 93. E. D. Hughes, C. K. Ingold, R. I. Reed, Nature, 158, 448 (1946); J. Chem. Soc., 2400 (1950). — 94. T. G. Bonner, R. A. Hancock, Chem. Comm., 780 (1967). — 95. R. B. Temple, C. Fay, J. Williamson, Chem. Communication, 966 (1967). — 96. W. W. Epstein, R. N. Kust, D. Mac Gregor, Chem. Communication 1190 (1968). — 97. California Research Corp., пат. США 2780657. — 98. K. C. Frisch, M. Silverman, M. T. Bogert, J. Am. Chem. Soc., 65, 2432 (1943). — 99. K. H. Pausacker, J. G. Scroggie, Chem. & Ind. (London), 1290 (1954); J. Chem. Soc., 1897 (1955); I. K. Varben, H. Suschitzky, J. Chem. Soc., 627 (1960). — 100. P. H. Gore, J. Chem. Soc., 1437 (1957).

101. A. J. Barduhn, K. A. Kobe, Ind. Eng. Chem., 48, 1305 (1956); З. Е. Зинков, Е. А. Будрина, Н. Г. Захарова, Ж. прикл. хим., 35, 139 (1962). — 102. H. M. Brennecke, K. A. Kobe, Ind. Eng. Chem., 48, 1298 (1956). — 103. C. Hanson, J. G. Marsland, G. Wilson, Chem. & Ind. (London), 675 (1966). — 104. Dynamit Nobel A. G., пат. ФРГ 1062234. — 105. Aktiebolaget Chematur, пат. США 3087971, 3204000. — 106. С. А. Щекотихин, А. Г. Смирнов, авт. свид. СССР 42996, 1935; J. C. Smith, Chem. Ind. 62, 929 (1948); F. Meissner, G. Wannschaff, D. F. Othmer, Ind. Eng. Chem., 46, 718 (1954). — 107. E. Dahmen, C. A., 36, 5465 (1942); голл. пат. 49574; C. A., 35, 5126 (1941). — 108. Hercules Powder Co., пат. США 3053908; Atlas Chemical Industry Inc., пат. США 3178481. — 109. NSK, пат. США 3160669. — 110. U. S. Rubber Co., бельг. пат. 594100.

111. U. S. Rubber Co., пат. США 3092671. — 112. ЕКСо, пат. США 2739174. — 113. Dynamit Nobel A. G., пат. ФРГ 971523, 971577, 972273, 972566. — 114. Du P, пат. США 2791617. — 115. FBy, пат. ФРГ 1129466. — 116. FBy, пат. ФРГ 1222904. — 117. Du P, пат. США 3272875. — 118. Aktiebolaget Bofors, пат. США 2874196; пат. ФРГ 1092459. — 119. Du P, пат. США 2773911. — 120. Du P, пат. США 2849497.

121. California Research Corp., пат. США 2780656. — 122. Askania-Werke A. G., пат. ФРГ 1070606. — 123. A. D. Mésure, J. G. Tillett, J. Chem. Soc., (B) 669 (1966). — 124. J. G. Tillett, J. Chem. Soc., 5142 (1962). — 125. Du P, пат. США 3185738. — 126. NAC, пат. США 3086063. — 127. Y. Ogata, M. Tsuchida, J. Org. Chem., 21, 1065 (1956). — 128. K. A. Kobe, J. L. Lakemeyer, Ind. Eng. Chem., 50, 1691 (1958). — 129. R. M. Roberts, P. Heiberger, J. D. Watkins, H. P. Browder jr., K. A. Kobe, J. Am. Chem. Soc., 80, 4285 (1958). — 130. Pitt, пат. США 2948759.

131. O. L. Wright, J. Teipel, D. Thoennes, J. Org. Chem., 30, 1301 (1965). — 132. NAC, пат. США 3196186. — 133. CCC, пат. США 3126417; S. M. Tsang, A. P. Paul, M. P. Di Giaimo, J. Org. Chem., 29, 3387 (1964). — 134. UCC, пат. США 3149169. — 135. Universal Oil Products Co., пат. США 3110738. — 136a. Universal Oil Products Co., пат. США 3326983. — 136b. O. L. Wright, бельг. пат. 665610; пат. США 3221062. — 137. V. Dadač, J. Seitl, K. Smekal, Chemický prum., 12, 69 (1962); V. Dadač, J. Seitl, ibid., 12, 352 (1962); C. A., 57, 623 (1962). — 138. Du P, пат. США 2947791. — 139. K. A. Kobe, J. T. Fortman, Ind. Eng. Chem., 53, 269 (1961). — 140. ICI, пат. США 3243466; пат. ФРГ 1275526.

141. NSK, пат. США 3157706. — 142. ICI, фр. пат. 1333444. — 143. Secretary of the Army, U. S. A., пат. США 3293310. — 144. ICI, пат. США 3232999. — 145. ICI, пат. США 3221064. — 146. Du P, пат. США 2765348. — 147. NAC, пат. США 3078317. — 148. Monsanto Chemical Co., пат. США 3077502. — 149. W. Kó-

nig, Angew. Chem., 67, 157 (1955). — 150. Universal Oil Products Co., пат. США 3183275; A. K. Sparks, J. Org. Chem., 31, 2299 (1966).

151. Universal Oil Products Co., пат. США 3180900, 3253045. — 152. Monsanto Chemical Co., пат. США 3076037. — 153. H. H. Bieber, W. F. Schurig, Abstracts of Papers, 130 Meeting of American Chemical Society, 1956, p. 21M; E. Iwata, C. A., 53, 5182 (1959). — 154. CCC, пат. США 2700060. — 155. Phillips Petroleum Co., пат. США 3311666. — 156. Monsanto Chemical Co., пат. США 3153674. — 157. Stamicarbon, пат. США 2733275. — 158. G, пат. США 2883435. — 159. Ethyl Corp., пат. США 2749372. — 160. G, пат. США 2810000.

161. G, пат. США 2876267. — 162. M. J. S. Dewar, T. Mole, J. Chem. Soc., 1441 (1956). — 163. Министерство нефтяной и химической промышленности (Румыния), фр. пат. 1352613. — 164. Rùgerswerke und Teerverwertung A. G., пат. ФРГ 1240060. — 165. W. Alama, K. Okon, C. A., 62, 3961 (1965). — 166. Г. И. Михайлов, авт. свид. СССР 167841. — 167. E. R. Ward, C. D. Johnson, L. A. Day, J. Chem. Soc., 487 (1959). — 168. G. B. Bachmann, C. M. Vogt, J. Am. Chem. Soc., 80, 2381 (1958). — 169. BASF, пат. ФРГ 1150965. — 170. FW, англ. пат. 933680.

171. Asahi Chemical Ind., япон. пат. 2551/66; C. A., 64, 14148 (1966). — 172. Asahi Kasei Kogyo Co, япон. пат. 6239/66; Derwent Jap. Pat. Rep. 5 (14), Section 5, 3 (1966). — 173. A. A. Danish, M. Silverman, Y. A. Tajima, J. Am. Chem. Soc., 76, 6144 (1954); пат. США 2658913. — 174. Fundamental Research Co., пат. США 3065278, 3085115. — 175. Fundamental Research Co., пат. США 3065277, 3132184. — 176. J. Latinák, Coll. Czech. Chem. Comm., 28, 1143 (1963). — 177. FH, пат. ФРГ 1176648. — 178. FBy, пат. США 2875242, 2875243. — 179. D. C. Morrison, H. P. C. Lee, J. Org. Chem., 27, 3336 (1962); Fundamental Research Co., пат. США 3251877. — 180. G, пат. США 2874168.

181. Instytut Przemysłu Organicznego, польск. пат. 46428; C. A., 59, 13907 (1963). — 182. В. И. Гудзенко, ЖОХ, 32, 618 (1962); авт. свид. СССР 136354. — 183. CCC, англ. пат. 896911. — 184. В. Я. Файн, В. Л. Плакидин, ЖОХ, 31, 1588 (1961). — 185. Н. С. Докунихин, Г. С. Лисенкова, Хим. наука и пром., 280 (1958). — 186. T. Furukawa, C. A., 52, 13364 (1958); S. Hashimoto, J. Sunamoto, I. Shinkai, C. A., 65, 6278 (1966). — 187. J. Latinák, Coll. Czech. Chem. Comm., 23, 442 (1958). — 188. J. Franc, Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 384 (1955). — 189. S. Katahara, A. Ito, H. Hiyama, C. A., 60, 4279 (1964). — 190. J. R. Knowles, R. O. C. Norman, G. K. Radda, J. Chem. Soc., 4885 (1960); J. S. Parsons, S. M. Tsang, M. P. Di Giaimo, G. Feinland, R. Al Paylor, Analyt. Chem., 33, 1858 (1961).

191. R. Taylor, J. Chem. Soc., (B) 727 (1966). — 192. N. Oi, K. Miyazaki, C. A., 52, 985 (1958). — 193. F. Pristera, M. Halik, Analyt. Chem., 27, 217 (1955). — 194. T. Takeuchi, M. Kasagi, C. A., 45, 1916 (1951). — 195. С. Н. Хаф, Analyt. Chem., 23, 572 (1951). — 196. S. Hashimoto, J. Sunamoto, I. Shinkai, Kogyo Kagaku Zasshi, 68, 1017 (1965); C. A., 65, 3718 (1966). — 197. ХХК, I, стр. 84. — 198. Н. Н. Ворожцов, И. С. Травкин, авт. свид. СССР 51042. — 199. California Research Corp., пат. США 2473990. — 200. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, М., 1955, стр. 181.

201. M. Ritchie, W. I. H. Wining, J. Chem. Soc., 3579 (1950). — 202. Н. С. Докунихин, Л. М. Егорова, Хим. наука и пром., 2, 132 (1957); авт. свид. СССР 110204; сб. «Органические полупродукты и красители», вып. 1, М., 1959, стр. 72—82. — 203. Monsanto Chemical Co, пат. США 3221069; англ. пат. 957957, 976438; Stauffer Chemical Co, бельг. пат. 651529. — 204. J. Blum, Tetrahedron Letters, № 15, 1605, (1966). — 205. Monsanto Chemical Co., пат. США 3256350. — 206. Monsanto Chemical Co., пат. США 3297770. — 207. Hooker

Chemical Corp., пат. США 2949491; Ethyl Corp., пат. США 2943114.— 208. Union Oil Co. of California, пат. США 2958708.— 209. California Research Corp., пат. США 2962535.— 210. F. W. Kirkbride, J. Appl. Chem., 6, 11 (1956).

211. Б. Е. Беркман, авт. свид. СССР 63784; J. Lee, Chem. Eng., 54, 122 (1947).— 212. Б. Е. Беркман, Промышленный синтез хлорбензола, М., 1957.— 213. Hooker Chemical Co., англ. пат. 988306.— 214. Société Anonyme dite Société d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine, пат. США 2976330.— 215. Union Carbide Australia, пат. США 3226447.— 216. Monsanto Chemical Co., пат. США 3029296.— 217. P. Kovacic, R. M. Lange, J. Org. Chem., 30, 4251 (1965).— 218. G. Calingaert, M. E. Griffing, E. R. Kerr, A. J. Kalka, H. D. Orloff, J. Am. Chem. Soc., 73, 5224 (1951); 75, 4243 (1953); Ethyl Corp., пат. США 2920110.— 219. Ю. Н. Безобразов, А. В. Молчанов, К. А. Гар, Гексахлоран, его свойства, получение, применение, М., 1958, стр. 114—122.— 220. Н. Н. Ворожцов, Пром. орг. хим., 1, 667 (1936); Dow, пат. США 2569441.

221. Ethyl Corp., англ. пат. 741203; Pennsalt Chemicals Corp., пат. США 2955142.— 222. F. Becke, пат. США 3043887.— 223. Commercial Solvents Corp., пат. США 2768216.— 224. Schering A. G., пат. США 2886606.— 225. BASF, англ. пат. 754640.— 226. Soc. d'Electrochimie, d'Electro-Metallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine, фр. пат. 1106763.— 227. Olin Mathieson Chemical Corp., пат. США 3275697.— 228. Olin Mathieson Chemical Corp., пат. США 2938929.— 229. L. M. Stock, A. Himoe, Tetrahedron Letters, № 13, 9 (1960).— 230. Tenneco Chemicals Inc., пат. США 3317617.

231. Hooker Chemical Co., голл. пат. 6511484.— 232. Heyden Newport Chemical Corp., пат. США 3000975.— 233. Н. Н. Ворожцов мл., П. Н. Кулаков, авт. свид. СССР 77525; Н. Н. Ворожцов мл., Б. Я. Либман, авт. свид. СССР 85577; Н. Н. Ворожцов мл., Р. Д. Гаухберг, Б. Я. Либман, авт. свид. СССР 102806.— 234. H. G. Haring, N. W. Knofl, Chem. Process Engineering, 560 (1964).— 235. Secretary of the Navy, U. S. A., пат. США 3267159.— 236. Phillips Gloeilampenfabrieken N. V., англ. пат. 947308.— 237. Chemische Werke Witten, пат. ФРГ 1188073.— 238. Esso Research and Engineering Co., пат. США 3326987.— 239. Diamond Alkali Co., пат. США 3035103.— 240. Diamond Alkali Co., пат. США 3002027.

241. Esso Research and Engineering Co., пат. США 2998459; Standard Oil Co., пат. США 2954409.— 242. Du P, пат. США 3005031; В. И. Зеткин, Р. В. Джагацпаян, Е. В. Захаров, ЖПХ, 38, 2379 (1965).— 243. G, пат. США 2795620.— 244. G, пат. США 2795621, англ. пат. 768077.— 245. Olin Mathieson Chemical Corp., пат. США 3026358; пат. ФРГ 1248025.— 246. Н. Н. Ворожцов мл., Г. Г. Якобсон, Н. И. Крижечковская, А. И. Дьяченко, И. В. Шиканова, ЖОХ, 31, 1223 (1961).— 247. Shell Oil Corp., пат. США 3341565.— 248. Н. С. Докунихин, Н. Д. Генкин, Л. М. Егорова, авт. свид. СССР 178390.— 249. Shell Internationale Research Mij. N. V., англ. пат. 987000.— 250. В. А. Коптюг, Изомеризация ароматических соединений, Новосибирск, 1963, стр. 56—76, 98—103.

251. А. А. Спрысков, Ю. Г. Ерыкалов, ЖОХ, 28, 1637 (1958); 29, 2798 (1959).— 252. И. Н. Годнев, А. С. Свердлик, Ж. физ. хим., 35, 474 (1961).— 253. А. А. Спрысков, Ю. Г. Ерыкалов, ЖОХ, 31, 292 (1961).— 254. UCC, пат. США 2920109.— 255. BASF, пат. ФРГ 1020323.— 256. Dow, пат. США 3170961.— 257. BASF, пат. ФРГ 947304.— 258. Ю. Г. Ерыкалов, А. А. Спрысков, Е. М. Ефимова, ЖОХ, 32, 4025 (1962).— 259. E. Koike, M. Okawa, Repts. Govt. Chem. Ind. Research Inst. Tokyo, 50, 6 (1955); С. А., 50, 11297 (1956). 260. Н. Н. Ворожцов мл., А. М. Бескин, ЖОХ, 24, 657 (1954).

261. В. А. Коптюг, В. Г. Шубин, В. А. Плахов, ЖОХ, 31, 4023 (1961).— 262. А. М. Комаров, В. А. Коптюг, ЖОХ, 33, 3040 (1963).— 263. В. А. Коптюг, И. С. Исаев, Н. А. Герштейн, Г. А. Березовский, ЖОХ, 34, 3779 (1964); В. А. Коптюг, И. С. Исаев, Ю. Г. Ерыкалов, А. А. Спрысков, Ж. орг. хим., 1, 2081 (1965).— 264. Н. Н. Ворожцов мл., В. А. Коптюг, ЖОХ, 28, 1646 (1958).— 265. R. A. Troupe, J. J. Golner, Analyt. Chem., 30, 129 (1958).— 266. P. V. D. de la Mare, R. Koenigsberger, J. S. Lomas, J. Chem. Soc., (B) 834 (1966).— 267. M. Nepras, M. Večera, J. Vorecky, M. Jureček, Coll. Czech Chem. Comm., 28, 2706 (1963); Н. С. Докунихин, Б. Н. Колоколов, О. А. Егорова, Ж. анал. хим., 21, 888 (1966); Н. С. Докунихин, Б. Н. Колоколов, Журн. ВХО, 7, 597 (1962); Ж. анал. хим., 20, 398 (1965).— 268. R. L. Hudson, Analyt. Chem., 29, 1717 (1957); S. K. Freeman, Analyt. Chem., 29, 63 (1957).— 269. Э. С. Левин, З. И. Фодиман, Ж. физ. хим., 28, 601 (1954); P. Zuman, Chem. Listy, 56, 219 (1962); С. А., 56, 12664 (1962).— 270. Л. Я. Хейфец, В. Д. Безуглый, Н. С. Докунихин, Б. Н. Колоколов, ЖОХ, 37, 299 (1967); В. Д. Безуглый, Л. Я. Хейфец, Н. А. Собина, Н. С. Докунихин, Б. Н. Колоколов, ЖОХ, 37, 783 (1967).

271. G. R. Robertson, R. A. Evans, J. Org. Chem., 5, 142 (1940).— 272. В. О. Лукашевич, М. А. Ворошилова, ДАН СССР, 2, 394 (1935); В. А. Засосов, А. М. Цыганова, Мед. пром., 15, (8), 38 (1961); T. Lesiak, D. Huszcza, K. Sujkowska, Przemysl Chem., 40, 506 (1961).— 273. S. Yagi, T. Miyauchi, C. Y. Yeh, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 194 (1956).— 274. CIBA, фр. пат. 1261497; Boruta, польск. пат. 42933.— 275. CIBA, пат. ФРГ 1171431; пат. США 3123645.— 276. И. Рискин, Ж. прикл. хим., 19, 148, 569 (1946); И. Рискин, И. Великославинская, Ж. прикл. хим., 19, 262, 271 (1946).— 277. С. Т. Рашевская, ЖОХ, 10, 1089 (1940).— 278. O. J. Core, R. K. Brown, Can. J. Chem., 40, 2317 (1962).— 279. M. Hojo, Y. Takagi, Y. Ogata, J. Am. Chem. Soc., 82, 2459 (1960).— 280. ICI, англ. пат. 907042.

281. Socony Mobil Oil Co, пат. США 3253038.— 282. Lummus Co, фр. пат. 1389061.— 283. FW, бельг. пат. 616561; англ. пат. 911809; фр. пат. 1301473.— 284. Г. А. Тимохин, Б. И. Киссин, Хим. пром., 255 (1960).— 285. Г. А. Тимохин, Б. И. Киссин, Хим. пром., 258 (1966).— 286. T. E. Chu, G. E. Rake, D. E. Paul, J. Townsend, S. I. Weissman, J. Phys. Chem., 57, 504 (1953); R. L. Ward, J. Am. Chem. Soc., 83, 1296 (1961).— 287. R. D. Alledoerfer, P. H. Rieger, J. Am. Chem. Soc., 88, 3711 (1966); D. H. Geske, A. H. Maki, J. Am. Chem. Soc., 82, 2671 (1960).— 288. В. О. Лукашевич, Усп. хим., 17, 692 (1948); В. О. Лукашевич, ЖОХ, 11, 1007 (1941).— 289. Th. Kauffmann, S. M. Hage, Angew. Chem., 75, 295 (1963).— 290. В. О. Лукашевич, Анил.-крас. пром., 4, 605 (1934).

* 291. В. О. Лукашевич, ДАН СССР, 20, 137 (1938).— 292. Y. Tajima, H. Sasuga, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 57, 116 (1954); С. А., 49, 11577 (1955).— 293. FH, англ. пат. 773187.— 294. H. Iida, K. Konisi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 57, 47, 830 (1954); С. А., 49, 10873 (1955); H. Iida, S. Fuse, ibid., 56, 964 (1953); С. А., 49, 6858 (1955).— 295. K. Sugino, T. Sekine, Chem. Zbl., 129, 7073 (1958).— 296. K. S. Udura, G. S. Subramanian, H. V. K. Udura, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1168 (1962); С. А., 58, 2392 (1963).— 297. FH, пат. ФРГ 1004190, 1005525, 1012305.— 298. Allied Chemical & Dye Corp., англ. пат. 780631, 780632; пат. США 2804452, 2804453.— 299. Б. Е. Беркман, Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов, М., 1964, стр. 218.— 300. G. S. Hammond, H. J. Shine, J. Am. Chem. Soc., 72, 220 (1950); E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1638 (1950); R. V. Carlin, R. C. Odioso, J. Am. Chem. Soc., 76, 100, 2345 (1954).

301. Л. Г. Кролик, В. О. Лукашевич, ДАН СССР, 93, 663 (1953). — 302. D. L. Hammick, S. F. Mason, J. Chem. Soc., 638 (1946); 1939 (1949). — 303. D. V. Vanthorpe, E. D. Hughes, C. Ingold, J. Chem. Soc., 2864 (1964). — 304. M. J. S. Dewar, Theoretical Organic Chemistry, London, 1959, p. 195; J. S. Clovis, G. S. Hammond, J. Org. Chem., 28, 3290 (1963). — 305. Z. J. Allan, V. Chmátal, Coll. Czech. Chem. Comm., 29, 531 (1964). — 306. V. Stěrba, M. Večeřa, Coll. Czech. Chem. Comm., 31, 3486 (1966). — 307. В. О. Лукашевич, Л. Г. Кролик, ДАН СССР, 63, 543 (1948), С.А., 43, 3809 (1949); М. Večeřa, J. Petránek, J. Gasparič, Chem. & Ind., 99 (1956); Coll. Czech. Chem. Comm., 22, 1603 (1957). — 308. Z. J. Allan, J. Rakušan, Coll. Czech. Chem. Comm., 31, 3555 (1966). — 309. Sh. Hashimoto, I. Shin'kai, J. Sunamoto, С.А., 65, 7019 (1966). — 310. Н. С. Докунихин, Г. И. Быстрицкий, ЖОХ, 33, 680 (1963).
311. Б. Е. Беркман, Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов, М., 1964, стр. 198, 200. — 312. J. Hrubý, J. Radek, чехосл. пат. 86540. — 313. Д. В. Соколовский, В. П. Шмолина, ДАН СССР, 78, 721 (1951); С.А. 45, 8337 (1951); Сборник статей по общей химии АН СССР, 2, 1186 (1953). — 314. L. Negandès, F. F. Nord, С.А., 43, 27 (1949). — 315. Engelhard Industries Inc., англ. пат. 971287; пат. США 3253039. — 316. H. Greenfield, J. Org. Chem., 28, 2434 (1963). — 317. Office Officiel Industriel de l'Azote, бельг. пат. 646607. — 318. FBy, пат. ФРГ 948784, 1044099; фр. пат. 1112653. — 319. NAC, англ. пат. 832153. — 320. ICI, англ. пат. 852144, 907154; Societe Industrielle des Derives de l'Acetylene, фр. пат. 1290268.
321. G, пат. США 2894036. — 322. Du P, англ. пат. 859251. — 323. Columbia-Southern Chemical Corp., пат. США 2772313. — 324. Columbia-Southern Chemical Corp., пат. США 2791613. — 325. W. H. Davenport, V. Kollonitsch, C. H. Kline, Ind. Eng. Chem., 60, № 11, 11 (1968); VEB Leuna Werke W. Ulbricht, пат. ФРГ 1118796; Dow, англ. пат. 960046; G, пат. США 3148217. — 326. FBy, пат. ФРГ 1122075. — 327. F. Allisson, J. L. Compte, H. E. Fierz-David, Helv. Chim. Acta, 34, 818 (1951). — 328. BIOS, 1153, 160; FIAT, 1313, 11, 227. — 329. D. Balcom, A. Furst, J. Am. Chem. Soc., 75, 4334 (1953). — 330. M. J. S. Dewar, T. Mole, J. Chem. Soc., 2556 (1956); P. M. G. Bavin, Can. J. Chem., 36, 238 (1958).
331. Du P, пат. США 2194938. — 332. Du P, англ. пат. 528317; пат. США 2344244. — 333. Н. Н. Ворожцов мл., В. А. Кобелев, ДАН СССР, 3, 109 (1934); ЖОХ, 8, 1106 (1938). — 334. Н. Н. Ворожцов мл., В. А. Кобелев, ЖОХ, 8, 1330 (1938). — 335. Н. Н. Ворожцов мл., В. А. Кобелев, ЖОХ, 9, 1043 (1939). — 336. С. М. Шейн, Л. А. Козорез, Н. Н. Ворожцов мл., Кинетика и катализ, 5, 732 (1964). — 337. Н. Н. Ворожцов мл., В. А. Кобелев, ЖОХ, 9, 1465 (1939). — 338. M. Sprung, J. Am. Chem. Soc., 52, 1656 (1930). — 339. Н. Н. Ворожцов мл., В. А. Кобелев, ЖОХ, 9, 1047 (1939). — 340. М. Н. Ворожцов мл., В. А. Кобелев, ЖОХ, 9, 1515 (1939).
341. J. F. Bunnett, R. E. Zahler, Chem. Rev., 49, 273 (1951); C. F. Bergasconi, H. Zollinger, Helv. Chim. Acta, 49, 103 (1966); 50, 3 (1967). — 342. Н. Н. Ворожцов мл., Г. Г. Якобсон, Т. Д. Рубина, ДАН СССР, 134, 821 (1960). — 343. Н. Н. Ворожцов мл., В. А. Кобелев, ЖОХ, 9, 1569 (1939). — 344. Н. Н. Ворожцов мл., Г. Г. Якобсон, Т. Д. Рубина, ДАН СССР, 127, 1225 (1959). — 345. Dow, пат. США 1729775, 1935515. — 346. С. В. Богданов, Н. Н. Карандашева, ЖОХ, 26, 3365 (1956); A. Rieche, H. Seeboth, Ann., 638, 43 (1960); 671, 70, 77 (1964); H. Seeboth, Angew. Chem., 79, 329 (1967). — 347. С. В. Богданов, ЖОХ, 2, 9 (1932). — 348. С. В. Богданов, М. В. Горелик, ЖОХ, 29, 136 (1959). — 349. ХСК, т. I, стр. 101; Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1955, стр. 413. — 350. ХСК, т. I, стр. 102.
351. В. В. Козлов, И. К. Веселовская, ЖОХ, 28, 3333 (1958). — 352. S. Oae, N. Furukawa, M. Kise, M. Kawanishi, Bull. Chem. Soc.

Japan, 39, 1212 (1966); С.А., 65, 8693 (1966). — 353. И. А. Маколкин, Acta Physicochim. URSS, 16, 88 (1942). — 354. H. E. Fierz-David, G. Stamm, Helv. Chim. Acta, 25, 364 (1942). — 355. L. R. Buzbee, J. Org. Chem., 31, 3289 (1966). — 356. Н. Н. Ворожцов мл., Пром. орг. хим., 6, 422 (1939); Хим. пром., № 1, 15 (1957); R. N. Shreve, F. R. Lloyd, Ind. Eng. Chem., 42, 811 (1950). — 357. Н. Н. Ворожцов мл., С. М. Шейн, Укр. хим. ж., 24, 208, 213 (1958); 26, 341 (1960); С. М. Шейн, Н. Н. Ворожцов мл., Укр. хим. ж., 24, 643, 757 (1958). — 358. F. Hofman, L. Voente, W. Steck, J. Amende, Naturwissenschaften, 20, 403 (1932); Н. Н. Ворожцов мл., С. М. Шейн, Укр. хим. ж., 26, 490 (1960). — 359. CIBA, фр. пат. 1326175. — 360. С. М. Шейн, В. А. Игнатов, Н. Н. Ворожцов мл., Ж. прикл. хим., 39, 1867 (1966); авт. свид. СССР 159861.

361. Б. Е. Беркман, Сульфирование и щелочное плавление в промышленности органического синтеза, М., 1960, стр. 88. — 362. AAR, фр. пат. 1319454. — 363. W. J. Hale, E. C. Britton, Ind. Eng. Chem., 20, 114 (1928). — 364. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, М., 1955, стр. 362, 363. — 365. A. T. Bottini, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 79, 1458 (1957); A. Lüttringhaus, D. Ambros, Chem. Ber., 89, 463 (1956). — 366. R. N. Shreve, C. J. Marsel, Ind. Eng. Chem., 38, 254 (1946). — 367. R. Huisgen, J. Sauer, Angew. Chem., 72, 91 (1960). — 368. С. М. Шейн, В. А. Игнатов, В. В. Пупин, И. К. Коробейничева, Е. Д. Кривоусова, Изв. Сиб. отд. АН СССР, № 12, 67 (1967). — 369. P. W. de Lange, Rec. trav. chim., 38, 101 (1919); С. М. Шейн, В. А. Игнатов, ЖОХ, 32, 3220 (1962). — 370. E. F. Caidin, G. Long, J. Chem. Soc., 3737 (1954); W. C. Woodland, R. B. Carlin, J. C. Warner, J. Am. Chem. Soc., 77, 340 (1955).

371. С. М. Шейн, В. А. Игнатов, ЖОХ, 32, 3220, 3223 (1962); 33, 2667 (1963). — 372. С. М. Шейн, В. А. Игнатов, Ж. орг. хим., 2, 1070 (1966). — 373. С. М. Шейн, В. А. Игнатов, Ж. орг. хим., 2, 704 (1966). — 374. Н. Н. Ворожцов мл., Т. Д. Рубина, Г. Г. Якобсон, авт. свид. СССР 144489. — 375. Б. Д. Кружалов, Б. И. Голованенко, Совместное получение фенола и ацетона, М., 1963. — 376. H. Hock, H. Kropf, Angew. Chem., 69, 313 (1957); R. B. Stobaugh, Hydrocarbon Process, Petrol. Refiner, 45, (№ 1) 143 (1966). — 377. M. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. Chem., 15, 748 (1950). — 378. Hercules Powder Co., пат. США 2774796. — 379. L. F. Marek, Ind. Eng. Chem., 43, 1992 (1951); 44, 2046 (1952). — 380. Hooker Electrochemical Co., англ. пат. 751598; Distillers Co., англ. пат. 775813, 775896; ICI, фр. пат. 1111244; англ. пат. 754864; F. Seidel, M. Schulze, H. Baltz, J. prakt. Chem., [4] 3, 278 (1956).

381. Distillers Co. Ltd., пат. ФРГ 866941, 871011; англ. пат. 654035; СССР, пат. США 2727927. — 382. E. M. Бамдас, М. М. Шемякин, ЖОХ, 18, 324 (1948). — 383. W. W. Kaeding, G. R. Collins, J. Org. Chem., 30, 3750 (1965); Dow, пат. США 3159671, 3337616. — 384. W. W. Kaeding, H. V. Keringer, G. R. Collins, J. Org. Chem., 30, 3754 (1965). — 385. W. Schoo, J. V. Veenland, J. A. Bigot, F. L. J. Sixma, Rec. trav. chim., 80, 134 (1961). — 386. W. W. Kaeding, J. Org. Chem., 26, 3144 (1961); Dow, пат. США 2764587. — 387. W. W. Kaeding, R. O. Lindblom, R. G. Temple, H. I. Mahon, Ind. Eng. Chem., Process Design and Development, 4, № 1, 97 (1965). — 388. W. W. Kaeding, Hydrocarbon Process, Petrol. Refiner, 43 (11) 173 (1964). — 389. D. M. Albright, C. Perliaky, P. X. Masciantonio, Ind. Eng. Chem., Process Design and Development, 5 (№ 1), 71 (1966). — 390. W. W. Kaeding, R. O. Lindblom, R. G. Temple, Ind. Eng. Chem., 53, 805 (1961).

391. И. И. Иоффе, Ж. физ. хим., 28, 772 (1954); И. И. Иоффе, Я. С. Левин, Е. В. Соколова, И. Г. Кронич, Н. И. Широкова, Ж. физ. хим.,

28, 1386 (1954). — 392. Standard Oil Co. of Indiana, пат. США 2499515; Phillips Petroleum Co, пат. США 2530369, 2632027; L. F. Marek, Ind. Eng. Chem., 43, 1991 (1951). — 393. Gulf Research and Development Co, пат. США 3360572. — 394. Chu Ju Chin, D. F. Othmer, Ind. Eng. Chem., 45, 1266 (1953). — 395. K. Sugino, E. Inoue, C. A., 45, 9499 (1951). — 396. A. Danno, Hydrocarbon Process, Petrol. Refiner, 43, (4) 131 (1964). — 397. N. Suzuki, H. Hotta, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 244 (1964). — 398. Chem. Age (London), 88, 233 (1962). — 399. Detjen & Co., англ. пат. 903868. — 400. K. Ziegler, пат. ФРГ 1184772.

401. UCC, пат. США 3033903. — 402. Chem. Eng. News, 42 (№ 36), 39 (1964); H. Pichler, F. Obenaus, Brennstoff-Chem., 45, 97 (1965). — 403. И. И. Иоффе, В. В. Сучков, В. И. Сушенная, Е. А. Мигге, авт. свид. СССР 176915. 404. BASF, пат. ФРГ 1160124, 1165180. — 405. Rhone-Poulenc, доп. фр. пат. 85435. — 406. P. Kovacic, S. T. Morneweck, J. Am. Chem. Soc., 87, 1566 (1965); P. Kovacic, M. E. Kurz, J. Org. Chem., 31, 2011 (1966); J. Am. Chem. Soc., 87, 4811 (1965). — 407. J. Streith, B. Danper, C. Sigwalt, Chem. Comm., 979 (1967). — 408. Н. Н. Ворожцов мл., А. И. Рюлина, авт. свид. СССР 108897. — 409. Alpine Chemische A. G., австр. пат. 191410. — 410. G. W. Hearne, T. W. Evans, V. W. Buls, C. G. Schwarzer, Ind. Eng. Chem., 47, 2311 (1955).

411. ICI, англ. пат. 814487. — 412. D. E. Burney, G. H. Weisemann, N. Fragen, Petrol. Refiner, 38, (6) 186 (1959). — 413. R. Landau, Ind. Eng. Chem., 53, № 10, 36A (1961). — 414. Chempatents Inc., англ. пат. 777761. — 415. N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., англ. пат. 772635; фр. пат. 1112152; Chempatents Inc., англ. пат. 762849, 774835. — 416. H. L. Riley, Chem & Ind. (London), 980 (1966). — 417. E. B. Bengtsson, Acta Chem. Scand., 7, 774 (1953); BASF, фр. пат. 1024048; Du P, швейц. пат. 282253; англ. пат. 655074; Aktiebolaget Bofors, швейц. пат. 274843; Monsanto Chemical Co., пат. США 2766280, 2766281. — 418. ICI, фр. пат. 1099276; BASF, фр. пат. 1106130. — 419. Gulf Research and Development Co., бельг. пат. 654012. — 420. BASF, пат. ФРГ 953701.

421. L. Friedman, D. L. Fishel, H. Schechter, J. Org. Chem., 30, 1453 (1965). — 422. H. L. Riley, Chem. & Ind. (London), 1464 (1956), 979 (1966); British Chemical Engineering, 2, № 1, 8 (1957). — 423. Chem. & Ind. (London), 893 (1960); Chem. Eng. News, 44 (№ 14), 24 (1966). — 424. Д. А. Гуревич, Фталевый ангидрид, М., 1968; см. также Chem. & Eng. News, 49, № 11, 18 (1971); H. Furkert, G. Helms, Chem. Proc. Eng., 50, № 9, 74 (1969). — 425. Standard Oil Development Co., пат. США 2509855; California Research Corp., пат. США 2576625, 2625555; Gelsenberg Benzin A. G., бельг. пат. 655686. — 426. W. I. Denton, R. B. Bishop, H. P. Caldwell jr., H. D. Chapman, Ind. Eng. Chem., 42, 796 (1950); Socoony-Vacuum Oil Co., пат. США 2478464. — 427. Б. В. Суворов, Окислительный аммонолиз органических соединений, Алма-Ата, 1971; H. L. Riley, Chem. & Ind., 985 (1966); Socoony-Vacuum Oil Co., пат. США 2540788, 2540789; BASF, англ. пат. 972122; Knapsackgriesheim A. G., бельг. пат. 651562. — 428. Chem. Age (London), 93, 538 (1965). — 429. Pure Oil Co, пат. США 3071586. — 430. В. А. Коптюг, Изомеризация ароматических соединений, Новосибирск, 1963, стр. 153—169.

431. E. McNelis, J. Org. Chem., 30, 1209 (1965). — 432. J. W. Patton, M. O. Son, J. Org. Chem., 30, 2869 (1965). — 433. Chem. Eng., 65, September 22, стр. 69 (1958); P. W. Sherwood, Chem. & Ind., 1096 (1960).

Дополнительную литературу за последующие годы см. в обзоре Organic Chemistry Series One, Consultant Editor D. H. Hey, vol. 3, Aromatic Compounds, H. Zollinger (Editor), London, 1973.

Глава XLVI

ЦВЕТ И ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

С. Ф. Мейсон

Химическое отделение Королевского колледжа,
Лондон, Англия

ВВЕДЕНИЕ

Изучение связи между цветностью и строением органических молекул можно разделить на два периода, которые различаются, в основном, уровнями теории и методов исследования. Несмотря на то, что закон Ламберта — Бера, связывающий интенсивность поглощения с концентрацией [1], уже был установлен и широко применялся в количественной колориметрии, основное внимание на раннем периоде уделялось преимущественно измерению положения максимума поглощения с использованием фотографических спектрографов. Полученные результаты интерпретировались в свете классической теории химической связи или осцилляционной теории. В течение более позднего периода, охватывающего минувшие 20—30 лет, фотографические методы пополнились фотоэлектрическими, которые существенно облегчили технику измерения интенсивностей поглощения. В то же время благодаря развитию квантовой механики сложных многоатомных молекул, интенсивности поглощения приобрели большое диагностическое и теоретическое значение. Достижения классического периода довольно полно освещены в первом томе данной серии [2]. В настоящей главе главным образом будут обсуждены последние успехи в области электронной спектроскопии органических красителей.

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА

КЛАССИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ

В методе абсорбционной спектроскопии луч монохроматического света с длиной волны λ и частотой ν проходит кювету длиной l (в см), содержащую раствор поглощающего соединения концентрации c (моль·л⁻¹) в подходящем растворителе. Часть света, поглощенная совокупностью молекул, находящихся в кювете, измеряется оптической плотностью d , которая, согласно закону Ламберта — Бера [1], пропорциональна числу поглощающих систем на пути светового потока, а именно:

$$d = \lg(I_0/I) = \epsilon cl \quad (1)$$

где I_0 и I соответственно — интенсивности света, падающего и прошедшего через кювету. Константа ϵ является десятичным молярным коэффициентом экстинкции при длине волны λ и имеет размерность $\text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. В электронном спектре поглощения коэффициент экстинкции имеет максимальные значения $\epsilon_{\text{макс}}$ при определенных длинах волны $\lambda_{\text{макс}}$. Эти величины являются характеристиками данного соединения, растворенного в конкретном растворителе.

Коэффициент экстинкции имеет размерность площади и для системы с единичной оптической плотностью при $\lambda_{\text{макс}}$, преобразуя уравнение (1), мы получаем:

$$\epsilon_{\text{макс}} \approx 10^4 \rho a \quad (2)$$

где a — площадь поглощающих молекул, Å^2 ; ρ — вероятность поглощения.

Таким образом, ожидаемый коэффициент экстинкции молекулы красителя, поглощающей фотон с вероятностью, равной единице [3], составляет $\sim 10^5$.

Максимальное значение коэффициента экстинкции полосы поглощения заметно зависит от агрегатного состояния и от природы растворителя, при этом уменьшение коэффициента, вызванное изменением характера среды часто компенсируется уширением полосы. В соответствии с этим площадь полосы, выраженная как интеграл коэффициента экстинкции по всей области частот поглощения, менее чувствительна к изменению характера растворителя и является лучшей характеристикой интенсивности поглощения. Площадь полосы связана с силой осциллятора f , которая, согласно классической теории электронных колебаний, является числом осцилляторов с массой m и зарядом e , которым соответствует полосу поглощения:

$$f = (10^3 m c^2 \ln 10 / \pi e^2 N) \int \epsilon d\nu \approx 4,31 \cdot 10^{-9} \epsilon_{\text{макс}} \Delta \bar{\nu} \quad (3)$$

где $\Delta \bar{\nu}$ — полуширина полосы поглощения, выраженная волновым числом, см^{-1} .

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ

В соответствии с квантовой теорией при поглощении молекулой видимого или ультрафиолетового излучения с частотой ν валентный электрон переходит с низшего энергетического уровня молекулы на высший. Разница между энергиями этих уровней ΔE определяется хорошо известным уравнением $\Delta E = h\nu$. Низший уровень может соответствовать связывающей σ - или π -орбитали, а также несвязывающей электронной орбитали n , на которой находится пара свободных электронов. Высший уровень соответствует незанятой орбитали σ^* - или π^* -типа. Для небольших молекул несвязывающая электронная орбиталь свободной пары электронов имеет наименьшую энергию связи, а π -электроны связывающих уровней обладают большей энергией, чем σ -электроны. В то же время разрыхляющие уровни по своим энергиям располагаются в обратном порядке (рис. 1). Таким образом, полосы поглощения простых молекул, соответствующие $n \rightarrow \pi^*$ -переходам, обычно расположены в более длинноволновой области, чем полосы, соответствующие $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам. Полосы $\sigma \rightarrow \sigma^*$ обычно лежат в далекой ультрафиолетовой области.

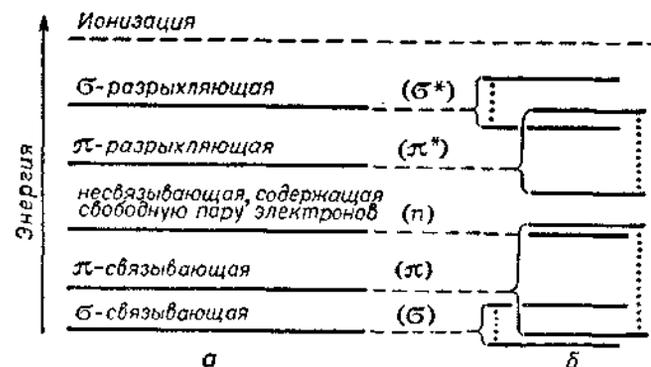


Рис. 1. Относительные энергии σ -, π -орбиталей и орбитали, содержащей свободную пару электронов, в простой (а) и сложной (б) ненасыщенной молекуле.

В молекулах красителей и других сложных ненасыщенных соединений количество π -уровней возрастает по мере увеличения числа сопряженных атомов, и в соответствии с этим в таких молекулах энергия высших связывающих π -орбиталей выше энергии несвязывающих уровней, содержащих свободную пару электронов (см. рис. 1). В результате малointенсивные $n \rightarrow \pi^*$ -полосы перекрываются более сильными $\pi \rightarrow \pi^*$ -полосами и не обнаруживаются.

С позиций квантовой механики интенсивность полосы поглощения зависит от перераспределения заряда, вызванного переходом валентного электрона с высшей занятой орбитали на низший незанятый уровень. Распределение заряда возбуждаемого электрона на двух орбиталях различно. Поглощение света приводит к перераспределению электронной плотности между центрами атомов, которому соответствует момент перехода в молекуле. Наиболее интенсивные абсорбционные полосы связаны с электрическим дипольным моментом перехода, вызванным линейным смещением заряда в процессе поглощения. Круговые смещения заряда, обуславливающие магнитный дипольный момент перехода, а также

смещение заряда, образующее мультипольные моменты, обычно играют меньшую роль, так как они вызывают поглощение, которое, по крайней мере, на пять порядков слабее, чем поглощение, обусловленное электрическим дипольным переходом [4].

Однако магнитный дипольный момент перехода играет существенную роль в оптической активности, которая вызывается в процессе поглощения света спиральным перемещением валентного электрона. Спиральное перемещение заряда, которое возможно только для молекул, лишенных элемента симметрии второго порядка, вызывает одновременно электрический и магнитный дипольные переходные моменты и является причиной кругового дихроизма, т. е. различного поглощения левого и правого циркулярно-поляризованного света [5].

Согласно квантовой теории площадь полосы поглощения зависит от суммы квадратов различных моментов перехода. В случае поглощения изотропного или плоскополяризованного света многоатомными молекулами основной вклад вносит только первый член суммы, а именно, сила электрического дипольного момента D , которая равна:

$$D = \mu^2 = (3hc10^3 \ln 10/8\pi^3 N) \int (\epsilon/\nu) d\nu \simeq 92 \cdot 10^{-40} \epsilon_{\max} \Delta\bar{\nu}/\bar{\nu}_{\max} \quad (4)$$

где μ — электрический дипольный момент перехода, выраженный подобно D в эл. ст. ед.

Электрический дипольный момент перехода может быть рассчитан теоретически по методу МО из волновых функций основного состояния ψ_0 молекулы и возбужденного электронного состояния ψ_n , возникающего в результате процесса поглощения света:

$$\mu_{0n} = e \int \psi_0 \left(\sum_i r_i \right) \psi_n d\tau \quad (5)$$

где r_i — вектор, определяющий положение i -го электрона относительно начала координат.

Обычно учитывают только два связанные электронным переходом уровня молекулы, а именно, связывающую пространственную орбиталь ψ_b и разрыхляющую пространственную орбиталь ψ_a , первая из которых в основном электронном состоянии занята парой электронов, а вторая — свободна. Если один из двух электронов переходит в состояние ψ_a и его спин изменяется, то такой пере-

* В квантовой химии волновая функция рассматривается как состоящая из двух частей. Одна из них, обычно называемая орбиталью или пространственной орбиталью, зависит от пространственных координат электрона. Вторая, иногда называемая спиновой орбиталью, определяется спиновой характеристикой электрона. — *Прим ред.*

ход изобразится следующим образом:

$$[\psi_b(1)\psi_b(2)] \xrightarrow{h\nu} [\psi_b(1)\psi_a(2) \pm \psi_a(1)\psi_b(2)]/\sqrt{2} \quad (6)$$

Положительный и отрицательный знак в уравнении (6) указывает соответственно на переход с сохранением спина (синглет) и с изменением спина (триплет) согласно принципу Паули, который

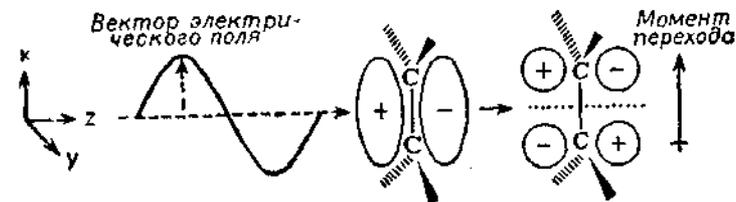


Рис. 2. Изменение π -орбиталей и ориентация момента $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода в молекуле этилена.

требует, чтобы полная волновая функция, состоящая из пространственной и спиновой орбиталей, была антисимметрична относительно перестановки электронов (1) и (2). Электрический дипольный момент перехода в таком случае имеет выражение:

$$\mu_{0n} \simeq \mu_{ba} = e \left[\int \psi_b(2) r_2 \psi_a(2) d\tau_2 \pm \int \psi_b(1) r_1 \psi_a(1) d\tau_1 \right] / \sqrt{2} \quad (7)$$

Так как два электрона неразличимы, такой момент для синглетного перехода будет:

$$\mu_{ba} = e \sqrt{2} \int \psi_b(r) \psi_a d\tau \quad (8)$$

в то время как в случае триплетного перехода он приближается к нулю.

Синглетный $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход этилена (рис. 2) является прототипом большинства важных электронных переходов в молекулах красителей. В этом случае связывающая ψ_b и разрыхляющая ψ_a молекулярные π -орбитали, между которыми происходит переход, имеют формы (см. рис. 2):

$$\psi_b = (\phi_1 + \phi_2) / \sqrt{2} \quad (9)$$

$$\psi_a = (\phi_1 - \phi_2) / \sqrt{2} \quad (10)$$

где ϕ_1 и ϕ_2 являются $2p_\pi$ атомными орбиталями двух углеродных атомов. Из уравнений (8—10) получаем момент синглетного $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода этилена

$$\mu_{\pi\pi^*} = e (R_1 - R_2) / \sqrt{2} \quad (11)$$

где R_1 и R_2 — векторы положения двух атомов углерода, при этом разность между R_1 и R_2 равна длине углерод-углеродной связи в этилене. Таким образом, теоретическое значение момента $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода в этилене равно $4,5 \cdot 10^{-18}$ эд. ст. ед. ($4,5 D$), которое соответствует силе осциллятора 0,6, что сравнимо с экспериментальным значением 0,3—0,34 [6, 7]. Обычно теоретические значения интенсивностей поглощения, рассчитанные с помощью простого метода молекулярных орбиталей, превышают экспериментальные приблизительно в два раза, но их относительные значения находятся в хорошем соответствии с экспериментом [4—9].

ПРАВИЛА ОТБОРА

Правила отбора определяют условия, при которых момент перехода равен конечной величине или нулю. В зависимости от этого переходы разделяют соответственно на разрешенные и запрещенные. Из уравнения (7) мы видели, что, если при поглощении излучения происходит изменение спина, то момент перехода равен нулю. На практике для молекул, содержащих легкие атомы, запрещенные по спину полосы поглощения, соответствующие переходу из синглетного основного в триплетные возбужденные состояния, имеют низкую интенсивность с силой осциллятора порядка 10^{-6} или меньше. Запрещенные по спину переходы встречаются только в тех случаях, когда синглетные и мультиплетные состояния представляют собой комбинацию синглетных и мультиплетных конфигураций, таким образом оба состояния имеют компоненты с одной и той же мультиплетностью. Спин-орбитальное взаимодействие, приводящее к смешению электронных конфигураций с различными спиновыми мультиплетностями, играет важную роль в случае более тяжелых атомов и молекул, содержащих тяжелые атомы. Даже при использовании растворителей, имеющих тяжелые атомы, например подистого этила, наблюдается повышение интенсивности запрещенных по спину полос поглощения растворенных в них соединений, которые состоят исключительно из легких атомов, например, ароматических углеводов [10].

Кроме спина электрон имеет орбитальное движение в пространстве и основное правило отбора определяет типы пространственных орбиталей, которые могут участвовать в разрешенном электронном переходе. Так как момент перехода является реальным физическим свойством молекулы, он не должен зависеть от допустимых для данной молекулы операций симметрии — вращения, отражения или инверсии [11]. Это условие требует, чтобы типы симметрии пространственных орбиталей ψ_a и ψ_b , связанных электронным переходом, так же как и вектор r [уравнение (8)], были инвариантны по отношению ко всем элементам симметрии молекулы.

Если это не соблюдается, то момент перехода (8) равен нулю, а сам переход запрещен. Подобным образом для разрешенного дипольного перехода комбинация типов симметрии волновых функций основного и возбужденного состояний ψ_0 в ψ_n и векторов положения электронов r [уравнение (5)] должна быть полностью симметричной. Например, элементы симметрии этилена состоят из центра инверсии, трех осей вращения второго порядка x , y и z и трех плоскостей отражения xy , xz и yz (см. рис. 2). В случае $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода этилена мы обнаруживаем, что комбинация типов симметрии π - и π^* -орбиталей и x -компонента вектора r [уравнение (8)], которая определяет направление момента перехода (рис. 2), симметричны по отношению ко всем этим элементам симметрии. Поэтому эта комбинация инвариантна относительно всех операций симметрии и является полностью симметричной. Это указывает на то, что $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход разрешен и имеет отличный от нуля момент вдоль оси x (см. рис. 2). По отношению к операции инверсии π^* -орбиталь симметрична, а π -орбиталь и r [уравнение (8)] антисимметричны. Комбинация двух антисимметричных типов дает в результате симметричное бинарное произведение (πr) и таким образом симметричное произведение трех величин ($\pi r \pi^*$), входящее в выражение для переходного момента (8). С другой стороны, $\sigma_{CC} \rightarrow \pi^*$ -переход этилена запрещен, так как углерод-углеродная связывающая σ -орбиталь и разрыхляющая π -орбиталь симметричны по отношению к инверсии, в то время как вектор r антисимметричен. Так как несимметричность в произведении трех типов симметрии ($\sigma_{CC} r \pi^*$) фигурирует нечетное количество раз, то комбинация в целом является антисимметричной по отношению к инверсии.

Основное правило симметрии подразумевает, что высокоинтенсивное поглощение возникает в результате электронного перехода на высшую энергетическую орбиталь, имеющую на одну узловую плоскость или поверхность больше, чем низшая, занятая орбиталь, из которой промотируется электрон [12]. В $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходе этилена, например, новая узловая плоскость, возникающая в центре углерод-углеродной связи, перпендикулярна к направлению этой связи (см. рис. 2). Узел образуется в результате линейного смещения электронного заряда от центра углерод-углеродной связи и момент перехода направлен вдоль связи перпендикулярно к новой узловой поверхности.

Если переход электрона осуществляется с высшей занятой орбитали на орбиталь с более высокой энергией, отличающуюся более чем на один узел, то поглощение малоинтенсивно. Это происходит вследствие того, что компоненты моментов перехода, направленные перпендикулярно новым узловым плоскостям, могут иметь противоположные направления и частично компенсировать друг друга.

Полная компенсация, в частности, наблюдается в молекулах, имеющих центр симметрии, если при возбуждении число узлов изменяется на четное число. Это правило отбора по четности иллюстрируется на примере перехода электрона в бутадиене с высшей занятой орбитали на высшую незанятую π -орбиталь $\pi_2 \rightarrow \pi_4^*$ (рис. 3), где орбитали нумеруются в порядке ослабления связывания. Компоненты моментов $\pi_2 \rightarrow \pi_4^*$ -перехода бутадиена образуют в случае *s-транс*-изомера, имеющего центр симметрии, суммарный

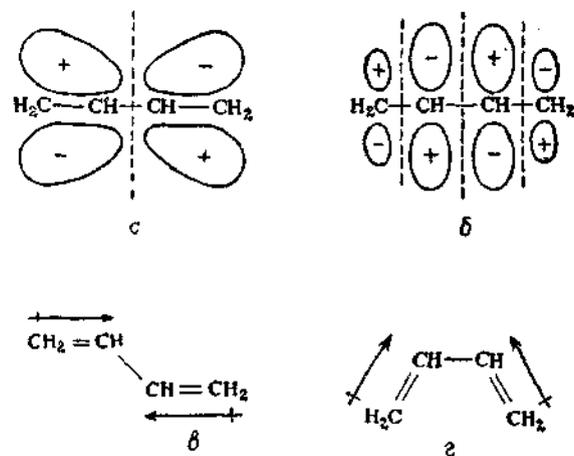
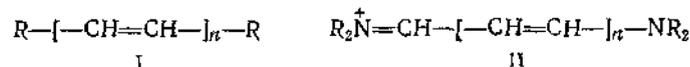


Рис. 3. Изменение узлов при переходе электрона с высшей связывающей (а) на высшую разрыхляющую (б) π -орбиталь бутадиена и ориентация компонент моментов перехода в *транс*-бутадиене (в) и *цис*-бутадиене (г).

вектор, равный нулю, в то время как для *s-цис*-изомера, не имеющего такого центра симметрии, результирующий момент не равен нулю (см. рис. 3). Обнаружено, что в соответствии с правилом четности *цис*-полнены обычно дают слабое характеристичное поглощение — так называемый «*цис*-пик», который расположен в коротковолновой части основной полосы поглощения. *Транс*-изомеры такого пика не имеют (рис. 4).

Вообще каждая π -орбиталь сопряженной молекулы имеет на один узел больше, чем располагающийся непосредственно за ним на энергетической шкале нижний π -уровень, при этом более связывающая π -орбиталь не имеет ни одного узла перпендикулярно плоскости молекулы. Таким образом, низшая свободная π -орбиталь имеет на один узел больше, чем высшая занятая π -орбиталь. Обычно предполагают, что самый длинноволновый $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход

в молекулах красителей имеет большую интенсивность. Для линейных молекул, таких, как полиены (I) и простые цианины (II)



длинноволновая полоса поглощения по интенсивности должна составлять основную долю всего поглощения, доступного при измерении электронного спектра. В циклических молекулах, таких, как ароматические углеводороды и макроциклические красители, вырождение энергий π -орбиталей приводит к иной картине. Для таких соединений, имеющих систему полос поглощения низкой энергии, наибольшую интенсивность составляет коротковолновая компонента. Красители, содержащие сопряженную цепь, замкнутую ароматическими группами, кроме основной полосы по-

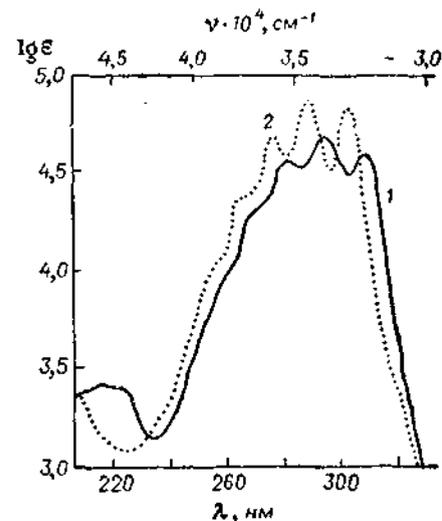


Рис. 4. Спектр поглощения *цис*-дека-2,4,6,8-тетраена (1) и *транс*-дека-2,4,6,8-тетраена (2) в гексане [95].

глощения в видимой области, обусловливаемую π -системой, как целого, имеют также высокоинтенсивное поглощение при более коротких длинах волн, которое объясняется, главным образом, переходами, локализованными в ароматических остатках.

НАПРАВЛЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕХОДОВ

Молекула, которая имеет разрешенный переход с энергией возбуждения, удовлетворяющей квантовому условию $\Delta E = h\nu$, не поглощает свет с частотой ν , если направление осциллирующего электрического поля излучения не совпадает с направлением момента перехода. В результате $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода электронный заряд в этилене смещается вдоль двойной связи от центра к углеродным атомам, а электрический дипольный момент перехода направлен или поляризован вдоль углерод-углеродной связи. Излучение, имеющее энергию, необходимую для $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода этилена (162 нм, $61\,700\text{ см}^{-1}$) и распространяющееся в направлении оси z , может быть поляризовано по оси x или y , или содержать обе эти поляризации. Однако в случае этиленовой молекулы,

ориентированной в направлении, изображенном на рис. 2, будет поглощаться только x -поляризованный свет, так как углерод-углеродная связь и, следовательно, момент $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода лежат вдоль оси x .

Направления поляризации моментов перехода молекулы красителя могут быть определены с помощью нескольких методов [13]. Все они включают спектральное исследование молекул красителя с конкретной ориентацией по отношению к направлению распространения света и к плоскости поляризации, если излучение не изотропно. Для конкретной молекулы красителя значительно легче определить относительные направления поляризации некоторых моментов перехода, чем абсолютные направления относительно координат молекулы, так как абсолютные измерения требуют знания ориентации молекулярных осей красителя в рабочей координатной системе.

В простом кристалле известного строения индивидуальные молекулы ориентированы в определенных направлениях, однако измерение спектра поглощения кристалла красителя при использовании плоскополяризованного света осложняется высокой интенсивностью поглощения и приводит к необходимости применения тонких кристаллов (с толщиной < 1 мкм). Кроме этого нужно учитывать взаимодействие между соседними молекулами [14]. Спектрам поглощения кристаллов ароматических углеводородов уделялось большое внимание в связи с изучением поляризации моментов перехода и межмолекулярных взаимодействий [14—18]. Однако исследованию красителей посвящено относительно мало работ [17].

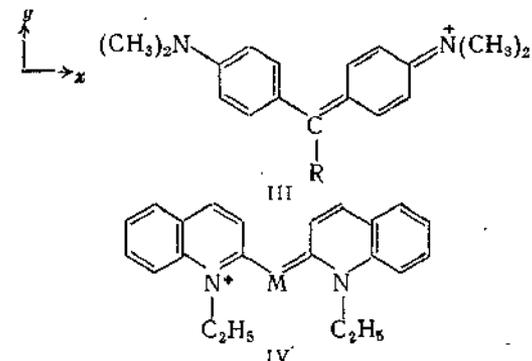
Определенный интерес представляют исследования поглощения поляризованного света линейными хинолиноцианинами [19] и циклическими фталоцианинами [20].

Трудность, связанная с интенсивным поглощением, может быть преодолена путем измерения спектров зеркального отражения плоскополяризованного света простым кристаллом красителя [21]. Если направление изотропного излучения перпендикулярно грани молекулярного кристалла, то свет, отраженный упорядоченной совокупностью молекул, имеет преимущественно ту же поляризацию и частоту, как и в случае, если бы поглощение осуществлялось соответствующими молекулами, находящимися в разбавленном растворе и сохраняющими ориентацию кристалла. Спектры зеркального или металлического отражения простого кристалла отличаются по своей природе от так называемых спектров диффузионного отражения соответствующих кристаллических порошков [22]. В последнем случае свет испытывает внутреннее отражение от задней поверхности частиц, проходя через каждую частицу два и большее число раз. Если размер частицы мал, то спектр диффузионного отражения является по существу кривой поглощения. В противном случае имеет место зеркальное отражение от фронтальной по-

верхности каждой частицы, а также диффузионное внутреннее отражение от задней поверхности, и результирующий спектр носит сложный характер [22].

Спектр диффузионного отражения также, как и изотропный спектр поглощения, не дает сведений о поляризации. С другой стороны, из спектра зеркального отражения простого кристалла можно получить данные об абсолютных направлениях поляризации моментов перехода молекулы, при условии, если известна структура кристалла, например, в случае *транс*-тетраенкарбоновой и β -ионилиденкродоновой кислот [23].

В противном случае экспериментальные методы приводят к относительным направлениям поляризации электронных переходов молекулы. Например, в случае аурамина III ($R = NH_2$) с помощью зеркального отражения было показано [21], что слабые коротковолновые полосы при 316 и 372 нм поляризованы перпендикулярно по отношению к сильной полосе с более низкой энергией при 440 нм. Теоретические исследования подтверждают [24], что полоса аурамина при 440 нм поляризована по длинной оси, в то время как поляризация полос при 316 и 372 нм направлена вдоль коротких осей молекулы (вдоль осей x и y соответственно):



Трудности, связанные с интенсивным поглощением и межмолекулярным взаимодействием в кристалле, могут быть преодолены путем изучения поляризованного спектра простого смешанного кристалла. В этом методе в кристаллическую решетку молекул вводят небольшое количество красителя, который используется в качестве присадки, поглощающей при больших частотах. Например, иодид псевдоцианина (IV; $M = CH$) образует смешанные кристаллы со своей «полумолекулой» — этилиодидом хиальдина. Спектр такого разбавленного смешанного кристалла свидетельствует о том, что длинноволновая полоса мономерного псевдоцианина при 530 нм поляризована вдоль длинной оси [25].

Для измерений методом поляризационной спектроскопии в качестве решетки-носителя или растворителя могут быть использованы

жидкие кристаллы, которые в магнитном поле однородно упорядочены в одном или двух измерениях [26]. Большинство известных жидких кристаллов представляет собой ненасыщенные молекулы большого размера, поглощающие в видимой области [27]. Исключение составляют смеси холестерилвых эфиров, которые имеют хорошее пропускание и вместе с растворенными в них красителем приобретают в магнитном поле предпочтительную молекулярную ориентацию [26]. Этим методом были определены поляризации длинноволновых полос β -каротина, 4-диметиламино-4'-нитрозобензола и окта-трет-бутилдибензохинона [26].

Молекула красителя с постоянным электрическим дипольным моментом, в среде неполярного растворителя при помещении раствора в постоянное электрическое поле, претерпевает статистическую ориентацию. Направления моментов перехода молекулы по отношению к направлению постоянного момента легко определяются с помощью поляризованного света, проходящего перпендикулярно к полю. Этот метод был впервые использован в работе [28] для доказательства того, что длинноволновая полоса *n*-нитродиметиланилина поляризуется параллельно направлению постоянного дипольного момента молекулы. Впоследствии подобные исследования были выполнены для большого ряда аналогичных полярных молекул [29].

Молекулы, содержащие длинную цепь, особенно растворимые полимеры, статистически ориентируются в растворе в условиях потока. Направления моментов перехода растворенных молекул могут быть определены при использовании поляризованного света, проходящего перпендикулярно [30] или параллельно [31] направлению потока. Этим методом был изучен [30] полимер псевдоизоцианина (IV, $M=CH$). Такой метод особенно полезен для исследования молекул красителей, связанных в растворимых полимерах [31, 32].

В случае поглощения полимерными окрашенными пленками обычно наблюдается явление дихроизма, которое усиливается, если пленка вытягивается до или после процесса крашения. Дихроизм особенно заметен в случае молекул красителей, имеющих линейную структуру, например линейных цианинов (II) (рис. 5). Предполагается, что это явление вызвано упорядоченной ориентацией красителей, при которой длинная ось молекул красителей направлена вдоль направления растяжения пленки. Измерения спектра поглощения пленки с помощью поляризованного света дает значения коэффициентов экстинкции ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} для света, поляризованного, соответственно, параллельно и перпендикулярно направлению растяжения. Величина линейного дихроизма для данной длины волны выражается как отношение $(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})/(\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp})$. Положительное значение линейного дихроизма, которое для промышленных поляризующих пленок, например Поляроида, может быть близко к единице, соответствует электронным переходам, поляризован-

ных параллельно или под небольшим углом по отношению к направлению растяжения. В свою очередь, отрицательные значения дихроизма относятся к поперечной поляризации [33]. В случае α, ω -бис(*N*-пирролидинил) пентаметилцианина [II, $n=2$, $R_2=(CH_2)_4$], адсорбированного на вытянутой пленке поливинилового спирта, спектр дихроизма дает возможность предположить (см. рис. 5), что интенсивная длинноволновая полоса при 420 нм соответствует поляризации вдоль длинной оси, в то время как малоинтенсивное плечо при 275 нм поляризуется в поперечном направлении [34].

Основной метод определения относительных направлений поляризации моментов перехода органической молекулы заключается в измерении поляризованного возбуждения и люминесценции молекулы в вязком или твердом изотропном растворе. Этот метод не зависит от конкретного свойства молекулы, например величины постоянного дипольного момента и степени растяжения, так как почти все молекулы в стеклообразном растворе при низкой температуре способны люминесцировать при облучении. Исключение составляют нестабильные образцы, подвергающиеся фотолизу с квантовым выходом, равным единице.

При облучении стеклообразного раствора плоскополяризованным светом в поглощении и люминесценции участвуют только те молекулы растворенного вещества, момент перехода которых имеет

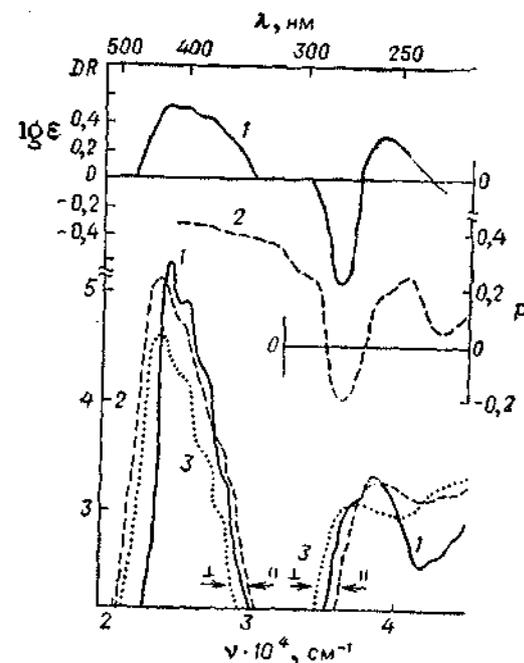


Рис. 5. Спектр α, ω -бис(*N*-пирролидинил) пентаметилцианина (II; $R_2=(CH_2)_4$) в метанольном растворе (1) и в пленке из поливинилового спирта с электрическим вектором излучения параллельным \parallel (2) и перпендикулярным \perp (3) к направлению растяжения (нижние кривые). Результирующий дихроизм, измеренный в пленке, выражается $DR = (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})/(\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp})$ (верхняя кривая), а степень флуоресцентной поляризации представляется как $p = (I_{\parallel} - I_{\perp})/(I_{\parallel} + I_{\perp})$ для поляризованного возбуждения в пределах полосы поглощения (средняя кривая) [96].

компоненту, параллельную плоскости поляризации поглощаемого излучения [35] (рис. 6). Поляризованный возбуждающий свет действует избирательно на ориентированные надлежащим образом молекулы растворенного вещества, и, если они не изменяют свою ориентацию в течение времени жизни возбужденного электронного состояния, то наблюдается поляризованная люминесценция. Так как вероятность испускания связана с соответствующей вероятностью поглощения, время жизни возбужденного состояния обратно пропорционально интенсивности поглощения, приводящего к этому состоянию, а именно:

$$1/\tau_0 = 29 \cdot 10^{-10} \bar{\nu}_{\text{макс}}^2 \epsilon_{\text{макс}} \Delta \bar{\nu} \quad (12)$$

где τ_0 — время жизни возбужденного состояния или время излучения, с.

Для разрешенных переходов с $\epsilon_{\text{макс}} \approx 10^5$ время жизни возбужденного состояния составляет $\sim 10^{-8}$ с и соответствующее время жизни испускания (флуоресценции) также мало. Однако заселяемое в результате запрещенных по спину переходов с $\epsilon_{\text{макс}} \approx 1$ возбужденное триплетное состояние имеет значительно большее время жизни, которое достигает в случае ароматических углеводородов ~ 10 с. Соответствующее излучение (фосфоресценция) в этом случае более длительно. Таким образом, поляризация флуоресценции может наблюдаться в растворах с низкой вязкостью, а в случае некоторых красителей — даже в воде при комнатной температуре [35], в то время как для измерения поляризованной фосфоресценции обычно необходимо использование твердых растворов [13].

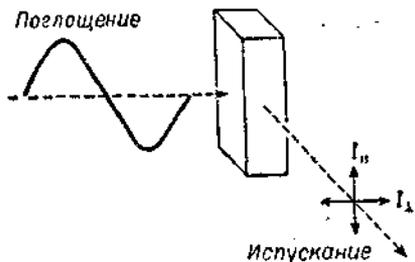


Рис. 6. Относительная ориентация направлений распространения и поляризации поглощенного и испускаемого света при измерении поляризованного возбуждения и испускания.

натной температуре [35], в то время как для измерения поляризованной фосфоресценции обычно необходимо использование твердых растворов [13].

Излучение квантов флуоресценции происходит обычно только из низшего энергетического возбужденного синглетного состояния органической молекулы, а фосфоресценции только из низшего триплетного уровня. Если молекулы растворенного вещества при поглощении света определенной частоты возбуждаются на высший синглетный уровень, то происходит потеря избытка электронной энергии и переход в низшее энергетическое возбужденное состояние. Этот процесс перехода осуществляется в течение $\sim 10^{-12}$ с. Затем молекулы за время их жизни, которое составляет $\sim 10^{-8}$ с, флуоресцируют или переходят в триплетное состояние, или теряют энергию в безызлучательных процессах.

Если молекулы растворенного вещества возбуждаются на низший возбужденный синглетный уровень, то моменты перехода поглощения и флуоресценции совпадают. Флуоресценция наблюдается вдоль оси, перпендикулярной направлению облучения, и ее осциллирующее электрическое поле поляризовано преимущественно параллельно направлению поляризации возбуждающего света (рис. 6). С другой стороны, если молекулы возбуждаются в более высокие синглетные состояния с моментом перехода, перпендикулярным моменту перехода на низший возбужденный уровень, то флуоресценция имеет преимущественно перпендикулярную поляризацию к поляризации поглощаемого света.

Степень поляризации люминесценции p определяется уравнением:

$$p = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp}) \quad (13)$$

где I_{\parallel} и I_{\perp} — интенсивности испускания, поляризованные, соответственно, параллельно и перпендикулярно к направлению поляризации возбуждающего света. Если угол между моментами перехода поглощения и испускания составляет α , то степень поляризации выражается уравнением [36]:

$$p = (3 \cos^2 \alpha - 1) / (\cos^2 \alpha + 3) \quad (14)$$

Предельные значения p для параллельных и перпендикулярных моментов перехода, соответственно, равны $+1/2$ и $-1/3$.

Однако в молекулах, имеющих вращательную ось симметрии третьего или более высокого порядка, моменты поглощения и испускания могут быть дважды вырождены. В этом случае максимальное предельное значение степени поляризации равно $+1/7$.

Поляризационные спектры возбуждения и испускания большого числа молекул красителей приведены в [35]. Относительные направления поляризации моментов перехода данного красителя, полученные с помощью этого и других методов, хорошо согласуются друг с другом. Это видно на примере α, ω -бис(*N*-пирролидинил)пентаметилцианина [II; $n = 2$, $R_2 = (\text{CH}_2)_4$] (см. рис. 5). Найдено [35], что в случае кристаллического фиолетового [III; $R = n - (\text{CH}_3)_2\text{NPh}$] степень поляризации в области длинноволновой полосы поглощения между 620 и 500 нм изменяется от $+0,4$ до $-0,1$, при этом положительное значение превышает предельную величину $+1/7$, требуемую для дважды вырожденных переходов возбуждения и испускания. Таким образом, кристаллический фиолетовый не имеет вращательных осей симметрии третьего порядка ни в низшем возбужденном состоянии, ни, вероятно, в основном состоянии. Составляющие, поляризованные по осям x и y , для низшего энергетического перехода в III [$R = n - (\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], мало различаются по энергии, несмотря на то, что соответствующее им поглощение лежит в пределах одной полосы.

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА

Структура основной длинноволновой полосы поглощения ряда красителей объясняется переходами на разные колебательные уровни электронного возбужденного состояния. Колебательная структура появляется вследствие различия равновесных межъядерных расстояний в возбужденном и основном электронных состояниях. Переход электрона со связывающей на разрыхляющую орбиталь приводит к увеличению равновесного межъядерного расстояния, при этом размер молекулы обычно возрастает. Кроме этого, может изменяться форма молекулы. Например, ацетилен в первом возбужденном состоянии приобретает транс-форму [37], формальдегид имеет пирамидальную форму как на низшем синглетном уровне [38, 39], так и в низшем триплетном состоянии [40].

В соответствии с принципом неопределенности $\Delta E \Delta t = h$ поглощение фотона видимой или ультрафиолетовой части спектра происходит за время $\sim 10^{-15}$ с. В течение этого периода ядра атомов перемещаются на незначительное расстояние и в мгновенно образующемся возбужденном электронном состоянии они сохраняют еще равновесную конфигурацию основного состояния (рис. 7). Ядра атомов в этом случае оказываются смещенными относительно нового равновесного

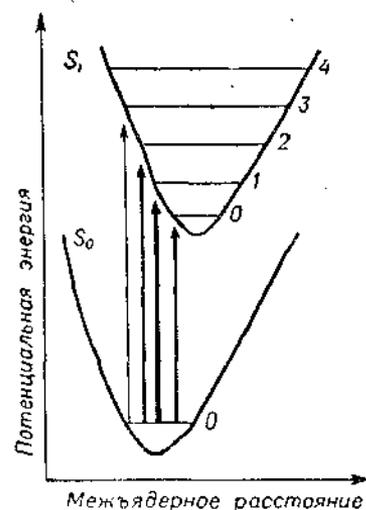


Рис. 7. Кривые потенциальной энергии основного состояния S_0 , первого возбужденного электронного состояния S_1 и относительные интенсивности (обозначенные различной толщиной вертикальных стрелок) колебательных полос в электронном переходе $S_0 \rightarrow S_1$.

расстояния возбужденного уровня и попадают в положения, соответствующие точкам поворота колебательного движения. За время колебательного периода ($\sim 10^{-13}$ с) устанавливается новая равновесная конфигурация молекулы. Эти колебания проявляются в электронной полосе поглощения в виде прогрессии полос, расстояние между которыми равно частоте данного колебания в возбужденном электронном состоянии (см. рис. 4, 7 и 8).

Прогрессии колебательных полос в электронной полосе возникают, главным образом, в результате переходов из нулевого колебательного уровня основного электронного состояния на серию последовательно расположенных колебательных уровней $n = 0, 1, 2, 3 \dots$ возбужденного электронного состояния. Эти полосы появляются только для полностью симметричных колебаний, при которых

изменяются размер, но не форма молекулы. Неполносимметричные колебания, которые изменяют форму молекулы, появляются в разрешенных переходах только при четном изменении квантового колебательного числа, $0 \rightarrow 2, 4, 6$ и т. д. Однако нечетное изменение квантовых чисел в одном или более из этих колебаний может проявляться в запрещенном электронном переходе и этот переход становится частично разрешенным в результате деформации равновесной формы молекулы, например, путем смещения центра, оси или плоскости симметрии.

Колебательные прогрессии в электронной полосе наблюдаются только в том случае, если в процессе поглощения возбуждается одно или небольшое число колебаний, как в случае полиенов (I), для которых интервал между последовательными членами колебательной прогрессии длинноволновой полосы поглощения, составляющий около 1200 см^{-1} , соответствует частоте углерод-углеродного валентного колебания в возбужденном электронном состоянии (см. рис. 4).

Если при электронном переходе возбуждается много колебаний, то различные прогрессии перекрываются и наблюдается только их огибающая в виде плавной кривой поглощения, например, в случае первого представителя цианинового ряда [II; $n=0, R_2=(\text{CH}_2)_5$] (см. рис. 8).

Ширина видимой полосы поглощения красителя и, таким образом, «яркость» и «тусклость» цвета, определяется длиной или числом наблюдаемых членов прогрессии. Длина колебательных прогрессий в электронной полосе зависит от степени изменения конфигурации атомных ядер, вызываемой электронным возбуждением. Если при электронном возбуждении изменение размера молекулы и ее формы мало или отсутствует вообще, то интенсивность концентрируется в $0 \rightarrow 0$ переходе. Однако с увеличением изменения ядерной конфигурации при возбуждении этот переход становится более слабым и интенсивность электронного поглощения простирается на более высокие члены прогрессии. В первом случае

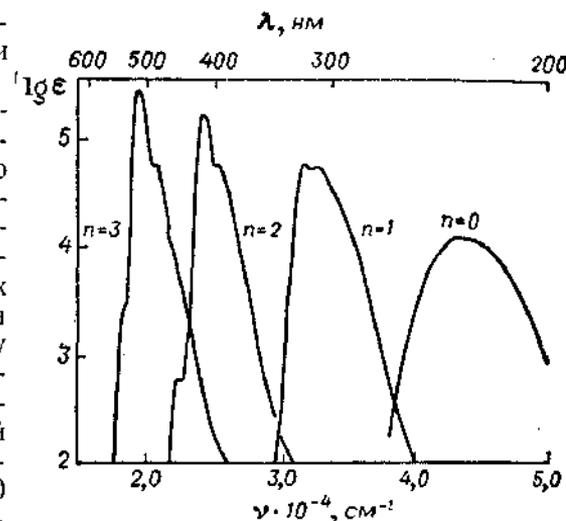


Рис. 8. Спектр поглощения α, ω -бис (*N*-пиперидинил) полиметиновых цианинов [II; $R_2 = (\text{CH}_2)_n, n = 0 \div 3$] в этаноле при 100 К [97].

электронная полоса имеет небольшую ширину, в последнем она более широкая.

В ряду родственных красителей, например цианинов (II), более сложные молекулы обычно имеют узкие полосы поглощения и таким образом проявляют более яркий цвет (см. рис. 8). В более сложных молекулах красителей потеря энергии связи за счет низкочастотного возбуждения меньше и распределяется между большим числом π -связей. Таким образом, каждая связь удлиняется в меньшей степени. Различие между равновесными ядерными конфигурациями в основном и возбужденном состояниях в связи с этим мало, и колебательные прогрессии в полосе поглощения соответственно, тем короче, чем сложнее π -электронная система молекулы. Кроме этого, в процессе поглощения участвует меньшее число колебаний и полосы поглощения более сложных представителей ряда красителей имеют колебательную структуру, в то время как более простые члены ряда обладают плавными широкими полосами (см. рис. 8).

Для красителей, имеющих сравнимый размер, молекулы, содержащие нечетное число сопряженных атомов, имеют более яркий цвет, чем молекулы с четным числом атомов. В ряду полиенов, имеющих четное число атомов (I), для основного состояния существует одна единственная классическая валентная структура, содержащая чередующиеся формальные простые и двойные углерод-углеродные связи. При электронном возбуждении порядок чередования простых и двойных связей меняется на обратный, так что происходят большие изменения в равновесной ядерной конфигурации и наблюдаются относительно длинные прогрессии в валентном колебании углерод-углеродной связи возбужденного состояния (см. рис. 4). В противоположность этому для основного состояния цианинов (II), содержащих нечетное число атомов, существует две эквивалентные классические валентные структуры. Таким образом, в основном состоянии длины углерод-углеродных связей почти равны и это равенство сохраняется с небольшими отклонениями при возбуждении. Полосы поглощения более сложных цианинов (II) имеют полуширину $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с $\sim 4000 \text{ см}^{-1}$ для соответствующих представителей полиеновой серии (I) (см. рис. 4 и 8). Таким образом, для цианиновых красителей характерны узкие полосы поглощения и яркость оттенка, в то время как для каротиноидных пигментов типичны широкие полосы и тусклые цвета.

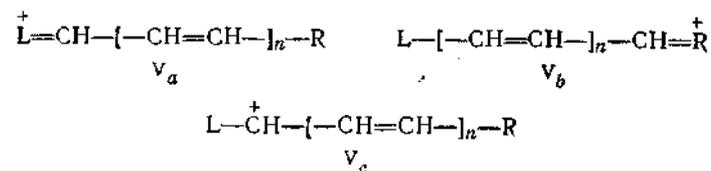
КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ЦВЕТНОСТИ

МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

В первые годы развития квантовой химии для расчета электронных свойств многоатомных молекул использовались метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей (МО). Впервые

для расчета молекул красителей, особенно цианинов [41—45], был использован метод валентных связей. Однако за последние годы он в значительной степени вытеснен различными методами МО. Метод валентных связей исторически возник из классической теории резонанса, представляющей строение ненасыщенных сопряженных молекул как суперпозицию нескольких резонансных структур.

В случае симметричных цианинов (II) можно представить две классические структуры, которые обладают одинаковой энергией. В простом расчете методом валентных связей предполагается, что реальная молекула представляет собой гибрид или суперпозицию указанных двух структур (V_a) и (V_b), в которых левая — L и правая — R концевые группы — эквивалентны:



Волновая функция ψ_0 основного состояния цианина представляется в виде симметричной комбинации волновых функций ϕ_1 и ϕ_2 отдельных структур (V_a) и (V_b):

$$\psi_0 = (\phi_1 + \phi_2) \quad (15)$$

В свою очередь, волновая функция ψ_n возбужденного состояния, обладающего большей энергией, представляется в виде соответствующей антисимметричной комбинации

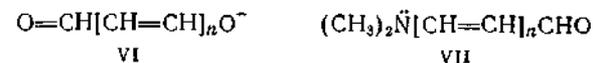
$$\psi_n = (\phi_1 - \phi_2) \quad (16)$$

Взаимодействие между двумя классическими структурами (V_a) и (V_b) выражается энергией α , равной:

$$\alpha = \int \phi_1 H \phi_2 d\tau \quad (17)$$

где H представляет собой гамильтониан системы. Гибридные электронные состояния ψ_0 и ψ_n по сравнению с классическими структурами соответственно стабилизированы и дестабилизированы на энергию α (рис. 9а). Электронный переход из основного состояния ψ_0 происходит при поглощении цианином фотона с соответствующей энергией $h\nu = 2\alpha$.

Подобные рассуждения справедливы и для других симметричных систем, содержащих нечетное число атомов, например оксонолов (VI):



В случае же симметричных систем с четным числом атомов, подобных полиенам (I), или несимметричных систем, содержащих нечетное число атомов, например, мероцианинов (VII), две классические валентные структуры, которые можно изобразить для каждой молекулы, не идентичны и обладают различными энергиями (рис. 9б). Энергия перехода из основного состояния ψ_0' в возбужденное ψ_n' в этом случае включает кроме энергии взаимодействия $2\alpha'$ также разницу в энергиях между двумя классическими структурами ($E_1 - E_2$). Для осуществления указанного пе-

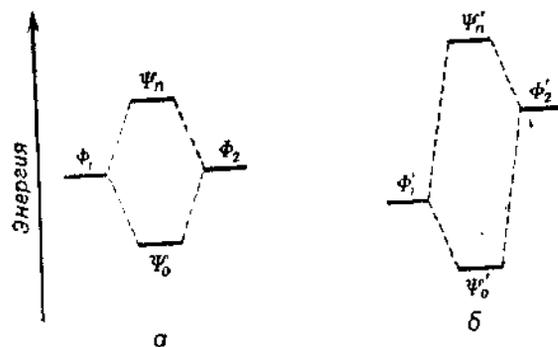


Рис. 9. Соотношения энергий между классическими структурами Φ_1 , Φ_2 и результирующими гибридными состояниями ψ_0 и ψ_n в случае структур с одинаковой энергией (а) и структур с различными энергиями (б).

рехода необходимо поглощение фотона более высокой частоты (см. рис. 9б). Таким образом, для того, чтобы молекулы поглощали при низких частотах, они должны являться гибридами классических структур, обладающих сравнимой энергией. При прочих равных условиях большое различие энергий классических структур (рис. 9) должно приводить к поглощению при меньших длинах волн.

В обширном исследовании Брукера с сотрудниками [46] было показано, что несимметричные цианины (V; $L \neq R$) обычно поглощают при более коротких длинах волн, по сравнению со среднеарифметическим значением максимумов поглощения двух соответствующих симметричных цианинов с одинаковыми концевыми группами L и R, соответственно (V, $L = R$)^{*}.

^{*} Аналогичная работа была выполнена А. И. Киприяновым несколько раньше Брукера (см. примеч. редактора в первом томе, стр. 431). Обобщение этих исследований см. А. И. Киприянов, Усп. хим. 29, № 11, 1336, (1960); 35, № 5, 823 (1966). — Прим. ред.

Если подобие концевых групп L и R настолько велико, что классические структуры (V_a) и (V_b) имеют одинаковую или близкую энергию, то отклонение длины волны поглощения несимметричного цианина от среднеарифметического очень мало (см. рис. 9а). Средняя или изоэнергетическая длина волны λ_1 может быть представлена [47] в виде суммы вкладов λ_L и λ_R двух концевых групп и λ_C каждого углеродного атома полиметиновой цепи, соединяющей эти группы:

$$\lambda_1 = N\lambda_C + \lambda_L + \lambda_R \quad (18)$$

где N — число атомов углерода в полиметиновой цепи. Теоретическое [47] и экспериментальное [46] значение λ_C равно ~ 50 нм, например, для серии II ($R = CH_3$) и V в табл. I.

Таблица I

Длина волны (λ) и коэффициент экстинкции (ϵ) длинноволнового максимума поглощения электронных спектров полиенов (I; $R=H$), симметричных цианинов (II; $R=CH_3$), оксонолов (VI) и мероцианинов (VII)

n	(I; R=H) [*]		(II; R=CH ₃) ^{**}		(VI) ^{**}		(VII) ^{3*}	
	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^3$	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^3$	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^3$	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^3$
1	162	~ 10	312,5	64	267,5	27	283	37
2	203,5	~ 20	416	119	362,5	56	361,5	51
3	268	35	519	207	455	75	421,5	56
4	304	~ 70	625	295	457,5	(63)	462,5	65
5	334	121	734,5	352	(644)	—	491,5	68
6	364	138	848	(220)	—	—	512,5	72

^{*} Значения колебательной полосы 0—0. При $n=1$ и 2 значения приведены для паровой фазы, а при $n=3+6$ для растворов в парафиновых углеводородах [98].

^{**} Раствор в метилендихлориде [99].

^{3*} Раствор в диметилформамиде [99].

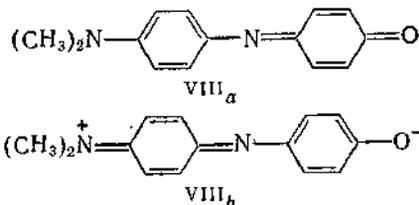
Если электронные свойства двух концевых групп L и R различны, то классические структуры (V_a) и (V_b) различаются по энергии (см. рис. 9б) и в этом случае наблюдается сильное отклонение частоты поглощения несимметричного цианина от изоэнергетической длины волны. Теоретически отклонения должны быть тем сильнее, чем больше разница между энергиями классических структур (V_a) и (V_b). Брукер и сотрудники расположили изученные концевые группы в ряд электронной «основности», которая отражает их тенденцию к образованию двойной связи в полиметиновой цепи [46]. Например, если структура (V_a) вносит больший вклад в основное состояние резонансного гибрида по сравнению со структурой (V_b), то связи, соединяющие концевые группы L и R с полиметиновой цепочкой, имеют соответственно более или менее двосвязанный характер, а L является более «основной», чем R.

Плэтт [47] показал, что частота поглощения $\bar{\nu}$ несимметричного цианина связана с изоэнергетической частотой $\bar{\nu}_1$ уравнением

$$\bar{\nu} = [\bar{\nu}_1^2 + (b_L - b_R)^2]^{1/2} \quad (19)$$

где b_L и b_R — основности левой и правой концевой групп L и R (V), соответственно, выраженные в см^{-1} . В работе [47] приведены электронные основности 60 концевых групп для цепей, содержащих три и пять углеродных атомов, а также корреляции спектров более 100 цианиновых красителей.

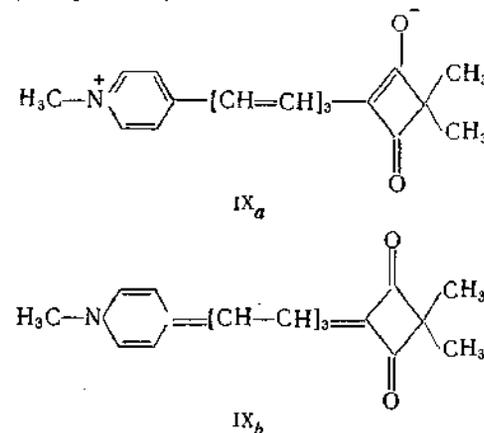
Мероцианины имеют несимметричное электронное строение и проявляют большую брукнеровскую девиацию. Например, любой член мероцианиновой серии (VII) неизменно поглощает при более короткой длине волны, чем изоэнергетическая величина, полученная из значений длин волн поглощения соответствующих симметричных цианинов (II; $R = \text{CH}_3$) и оксоолов (VI) (см. рис. 1). Из двух главных структур, вносящих основной вклад в гибридное основное и возбужденное состояния мероцианиновой молекулы, одна является неполярной, а другая — цвиттерионной, например структуры (VIII_a) и (VIII_b) в случае Фенолового синего:



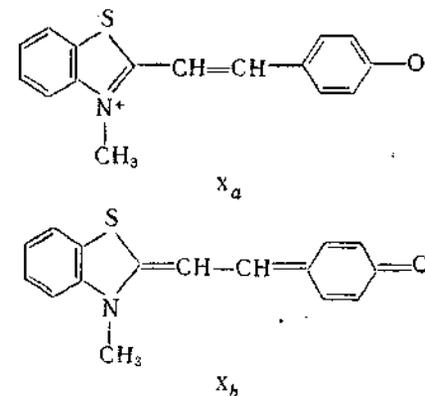
Цвиттерионная структура стабилизируется в полярной среде, в то время как энергия неполярной структуры мало чувствительна к природе растворителя. Изменение растворителя приводит к большим сдвигам длин волн поглощения [41, 46]. При переходе от циклогексанового (552 нм) к водному раствору (668 нм) в случае Фенолового синего наблюдается bathochromic сдвиг полосы поглощения [46]. Это свидетельствует о том, что неполярная структура (VIII_a) имеет более низкую энергию и вносит главный вклад в основное состояние в неполярных растворителях. Полярный растворитель снижает энергию цвиттерионной структуры (VIII_b) и вклад обеих структур в гибридное состояние Фенолового синего становится почти равным. Это приводит к bathochromic сдвигу (см. рис. 9).

В противоположность этому поглощение мероцианина (IX) сдвигается в коротковолновую область от 732 нм в растворе толуола к 458 нм в воде [46], так как цвиттерионная структура (IX_a) в данном случае более стабильна и вносит главный вклад в основное состояние красителя даже в неполярных растворителях. При переходе к полярному растворителю происходит дополнительная

стабилизация цвиттерионной структуры (IX_a) и разница энергий двух структур увеличивается. Следствием этого является гипсохромный сдвиг (см. рис. 9б):



Паразитные эффекты растворителей наблюдаются [46] для мероцианиновых красителей, имеющих близкие по энергии неполярные и цвиттерионные структуры, например (X). Оказывается, что цвиттерионная структура (X_a) более устойчива по сравнению с нейтральной структурой (X_b) в полярных растворителях, но менее стабильна в неполярных. В результате по мере увеличения полярности сначала наблюдается bathochromic, а затем гипсохромный сдвиг [46, 48] (рис. 10):



Коэффициент экстинкции поглощения сначала возрастает и затем падает, но компенсирующие изменения в ширине полосы устанавливают примерное постоянство площади полосы [48].

В определенном растворителе, полярность которого обеспечивает максимальное значение длины волны и коэффициента

экстинкции поглощения (см. рис. 10), две структуры (X_a) и (X_b) являются изоэнергетическими (рис. 9а) и возбуждение не сопровождается значительными изменениями порядка связи, так как две структуры вносят одинаковый вклад в основное и возбужденное состояние. Вследствие этого при возбуждении не происходит заметных изменений в относительном положении ядер атомов и колебательная полоса поглощения 0—0 четко выражена, вероятно,

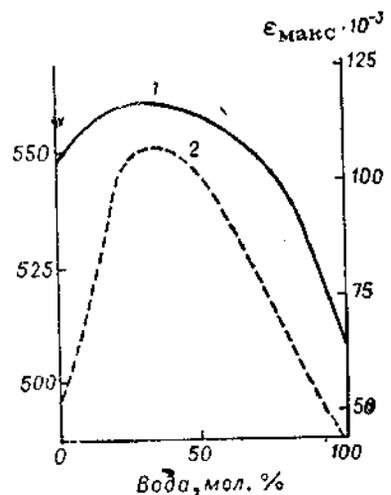


Рис. 10. Изменение длины волны (1) и коэффициента экстинкции (2) поглощения при $\lambda_{\text{макс}}$ растворов меркуриана (X) в смеси диоксан — вода [100].

благодаря исключению переходов на более высокие колебательные уровни (см. рис. 7). При этом наблюдается узкая полоса поглощения с высоким коэффициентом экстинкции в максимуме. С другой стороны, при возбуждении молекулы в неполярной или сильнополярной средах происходит изменение чередования связей вдоль сопряженной цепи, вследствие неравных вкладов структур (X_a) и (X_b) в основное и возбужденное состояния красителя. В поглощение кроме 0—0 перехода вносят вклады переходы на более высокие уровни валентных колебаний. Это приводит к уширению полосы и уменьшению коэффициента экстинкции при $\lambda_{\text{макс}}$, а также к гипсохромному сдвигу [48]. Хотя метод валентных связей дает удовлетворительное качественное объяснение цвета цианиновых красителей, он сильно усложняется при проведении более точных и количественных расчетов. Поллинг [42] показал, что непосредственное взаимодействие пары классических структур, например (V_a) и (V_b), не может быть значительным. Взаимодействие осуществляется косвенным путем через ряд структур с более высокой энергией, в которых положительный заряд локализован на углеродном атоме, например (V_c). В связи с этим по мере увеличения точности расчета растет число классических структур, которые необходимо учитывать. Расчеты подобного рода, проведенные Форстером [41], Герцфельдом [43, 45] и Склярком [44, 45], показали, что для симметричных цианинов длина волны поглощения должна возрастать линейно с удлинением цепи красителя — см. уравнение (18), в то время как для несимметричных красителей это возрастание должно иметь асимптотический характер, приближаясь к предельному значению длины волны $[1/(b_L - b_R)]$ — см. уравнение (19).

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Степени приближения

В методе молекулярных орбиталей электронные состояния молекулы красителя представляются как сумма занятых одноэлектронных энергетических уровней, в отличие от метода валентных связей, в котором они рассматриваются как комбинация классических структур. Таким образом, метод молекулярных орбиталей является наиболее прямым методом объяснения цветности, так как мы имеем возможность приписать полосу поглощения переходу электрона с одной молекулярной орбитали молекулы красителя на другую, а не объяснять ее превращением классических валентных структур.

Существует несколько трактовок цветности с позиций молекулярных орбиталей. Однако во всех случаях в их основе лежит предположение о том, что многоэлектронную систему можно представить в виде одноэлектронных энергетических уровней или орбиталей. Строго говоря, это невозможно, так как электроны находятся в согласованном движении и межэлектронное отталкивание минимально. В связи с этим одноэлектронные энергетические уровни представляют собой по существу эвристическое приближение и в действительности мы можем изучать непосредственно только многоэлектронные состояния молекулы. Однако в случае многоатомной молекулы энергии электронной корреляции для основного и возбужденного состояний не сильно различаются, и эта разница незначительна по сравнению с погрешностями в других более простых методах.

При объяснении цветности с позиций волновой механики мы рассматриваем различие энергий основного и возбужденного электронного состояний молекулы, с соответствующими волновыми функциями ψ_0 и ψ_n . Волновые функции ψ являются решениями операторного уравнения:

$$H\psi = E\psi \quad (20)$$

где H — квантовомеханический гамильтониан молекулы. Разделяя электронное движение и движение ядер и основываясь на разумном предположении, что скорость электронов значительно превышает скорость ядер и они мгновенно реагируют на изменения положения ядер, многоэлектронный гамильтониан можно записать в виде

$$H(1, 2 \dots i, j \dots n) = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i\mu} \frac{z_\mu}{R_{i\mu}} + \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} \quad (21)$$

где под e , m и $(h/2\pi)$ подразумеваются единицы заряда электрона, его массы и действия.

Первый член правой части уравнения (21) является оператором Лапласа для кинетической энергии i -го электрона, а другие члены относятся к кулоновской потенциальной энергии: второй — к притяжению i -го электрона к ядру μ с эффективным положительным зарядом z_μ , а третий — к отталкиванию между электронами i и j . Сумма берется по всем электронам и ядрам.

В простейшем из методов МО, модели свободного электрона [6], предполагается, что члены потенциальной энергии уравнения (21) для π -электрона, движущегося по молекулярной орбитали ненасыщенной системы, являются постоянными на протяжении всей сопряженной цепи. Рассматривается только оператор Лапласа для кинетической энергии π -электрона — см. уравнение (21), и полученные решения имеют форму стоячих волн в одномерном ящике.

Предположения модели свободного электрона являются довольно грубыми, и, в частности, вообще игнорируют различие между атомами и связями в молекуле. Поэтому метод не очень пригоден для детального выяснения связи между цветом и структурой молекулы.

В методе Хюккеля [8, 9], имеющем ту же степень приближения, проводится различие между атомами и связями молекулы и, фактически, между различными типами атомов и природой связей. В этом методе каждая одноэлектронная π -орбиталь сопряженной системы ψ_i представляется в виде линейной комбинации атомных $2p_\pi$ -орбиталей ϕ_μ

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (22)$$

Значения числовых коэффициентов $c_{\mu i}$ таково, что величина $c_{\mu i}^2$ представляет долю электронной плотности молекулярной орбитали ψ_i , локализованной вблизи атома μ . Отдельные атомы рассматриваются явно, так как уравнение (22) основано на предположении, что электрон на молекулярной орбитали ведет себя так же, как если бы он был на атомной орбитали ϕ_μ при нахождении в окрестности атомного ядра μ .

В методе Хюккеля делается допущение, что двухэлектронный член в уравнении (21), относящийся к межэлектронному отталкиванию, имеет некоторую среднюю постоянную величину. При этом многоэлектронный гамильтониан формально распадается на сумму одноэлектронных гамильтонианов. Энергетические параметры, необходимые в приближении Хюккеля, оцениваются на практике эмпирическим путем, а именно, кулоновским (α) и резонансным (β) интегралами, определяемыми уравнениями:

$$\alpha_{\mu} = \int \phi_{\mu} H \phi_{\mu} d\tau \quad (23)$$

и

$$\beta_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu} H \phi_{\nu} d\tau \quad (24)$$

где H — эффективный одноэлектронный гамильтониан, а атомы μ и ν образуют химическую связь. Кулоновский интеграл α_{μ} является мерой эффективной электроотрицательности атома μ , а резонансный интеграл $\beta_{\mu\nu}$ — мерой энергии π -связи между атомами μ и ν . Метод Хюккеля, так же, как и модель свободного электрона, не рассматривает взаимодействие между несвязанными атомами. Из обоих методов следует, что топология π -электронной системы, т. е. форма совокупности сопряженных связей, является определяющим фактором относительных энергий молекулярных орбиталей.

В соответствии с этими двумя методами *s-цис*- и *s-транс*-бутадиен имеют одну и ту же систему π -орбиталей, а циклобутадиен обладает совсем иной, сильно отличающейся системой.

Различие между π -электронными энергиями геометрических изомеров проявляется на другом уровне приближения, а именно — в методе самосогласованного поля для π -электронов [9]. В этом методе член многоэлектронного гамильтониана, относящийся к отталкиванию двух электронов — см. уравнение (21), — сохраняется для π -электронов, хотя с целью упрощения явно учитывается только набор отталкиваний между зарядовыми плотностями не более чем на двух атомах. Самосогласованные π -орбитали, — см. уравнение (22) — получаются методом последовательных приближений из хюккелевских орбиталей, так как энергия и коэффициенты атомных орбиталей в одной π -орбитали зависят теперь от формы всех других занятых π -орбиталей.

Кроме энергетических параметров, соответствующих кулоновскому и резонансному интегралу в методе Хюккеля — см. уравнение (23) и (24), — метод самосогласованного поля требует значений интегралов одно- и двухцентрового отталкивания $\gamma_{\mu\nu}$. Если атомы μ и ν расположены на расстоянии нескольких ангстрем, то $\gamma_{\mu\nu}$ может быть рассчитано из закона Кулона, в то время как одноцентровые $\gamma_{\mu\mu}$ и двухцентровые интегралы соседних атомов γ_{12} и γ_{13} обычно определяются эмпирическим путем, например из электронного спектра бензола.

Число параметров, необходимых для расчета по методу самосогласованного поля для π -электронов, минимально в случае π -электронных систем, содержащих одинаковые ядра и равные или почти равные длины π -связей. Этот метод успешно использовался для интерпретации электронных спектров ароматических углеводородов [9]. Соответствующие расчеты π -электронных систем, содержащих гетероатомы, менее точны и отличаются друг от друга, так как для каждого гетероатома λ необходимо использовать свою систему параметров α_{λ} , $\beta_{\lambda\mu}$ и $\gamma_{\lambda\mu}$. Методом самосогласованного поля для π -электронов было исследовано относительно небольшое число красителей. Интересными с этой точки зрения являются симметричные цианины [49, 50] и мероцианины [50] с $n = 1 - 3$ общей структуры соответственно (II) и (VII). Рассчитанные значения частот и

интенсивностей некоторых полос в спектрах каждого представителя этих серий хорошо согласуются с экспериментальными данными [51] (табл. II).

Таблица II

Экспериментальные значения длин волн (λ , нм) и силы осцилляторов (f) полос спектров поглощения симметричных цианinov (II; R = CH₃) *

n	$\lambda_{\text{эксперим}}^{**}$	$f_{\text{эксперим}}^{**}$	$\lambda_{\text{теор}}^{3*}$	$f_{\text{теор}}^{3*}$	$\lambda_{\text{МОХ}}^{4*}$
1	312,5	0,86	287	0,86	316
	227,5	—	169	0,01	—
2	416	1,11	381	1,34	439
	254	0,04	219	0,03	231
3	228,5	—	205	0,06	—
	519	1,30	469	1,80	512
	309	0,05	262	0,03	290
	266,5	0,06	245	0,05	195
	235	—	205	0,01	—

* Соответствующие теоретические значения рассчитаны методом МОХ и методом самосогласованного поля (ССП).

** См. работу [99].

3* См. работу [101].

4* См. работу [102].

Метод Хюккеля [52] и метод самосогласованного поля [53] были распространены на σ -электроны, а также π -электроны валентных оболочек атомов относительно несложных молекул. Кроме этого, было сделано сообщение [54] о «полных» квантовомеханических расчётах для молекул, включая пиридин, с учётом всей внутренней оболочки, а также всех валентных электронов. Подобные расчёты для более сложных молекул, вероятно, будут возможны в ближайшем будущем, а теоретические расчёты спектральных свойств красителей смогут быть осуществлены с помощью счётных машин. Однако каждый неэмпирический расчёт относится к индивидуальной молекуле, а общие связи между цветом, строением молекулы и электронной структурой более очевидны из приближенных методов МО.

Связь между цветностью и строением

Известны две группы основных факторов, определяющих цвет красителя в зависимости от его молекулярной и электронной структуры. Первая и основная группа связана с размером и топологией π -электронной системы. Она учитывает число сопряженных атомов и характер пространственного расположения связей между ними — линейный, разветвленный или циклический. Вторая

группа связана с эффектами замещения одних атомов другими. Эти эффекты зависят от электроотрицательности и склонности сопряженных атомов образовать π -связь. Обе группы поддаются обработке с помощью модели свободного электрона и метода Хюккеля. Однако метод свободного электрона обеспечивает более непосредственную интерпретацию перечисленной выше первой группы факторов, а метод МОХ — второй.

В модели свободного электрона, которая была разработана независимо Бейлисом [55], Куном [56], Плэттом [57] и Симпсоном [58], предполагается, что σ -остов сопряженной молекулы представляет собой ящик с постоянным потенциалом, в котором свободно движутся π -электроны. Площадь поперечного сечения ящика, также, как и потенциал внутри него, постоянны, а основными переменными величинами являются длина ящика и его линейная, разветвленная или циклическая форма. π -Электроны образуют стоячие волны в ящике с длиной волны λ_e , которая связана с электронным моментом p уравнением де Бройля $\lambda_e = h/p$. Для линейной сопряженной системы длина электронной волны λ_e должна совпадать с длиной L ящика, так чтобы кинетическая энергия данного π -электрона выражалась в виде:

$$E_j = \hbar^2 j^2 / 8mL^2 \quad (25)$$

где m — масса электрона; j — положительное целое число, представляющее собой квантовое число π -орбитали ψ_j с энергией E_j . Так как плотность π -электронного заряда ψ_j^2 приближается к нулю у границы ящика, электронная волновая функция имеет форму синусоиды:

$$\psi_j = (1/\sqrt{L}) \sin \pi j (x/L) \quad (26)$$

где x — переменная координата вдоль длины ящика. Заселение π -орбиталей происходит последовательно, снизу вверх, начиная с орбитали с самой низкой кинетической энергией ($j = 1$) (рис. 11), при этом каждая орбиталь заполняется двумя π -электронами, имеющими противоположные спины. Таким образом, для

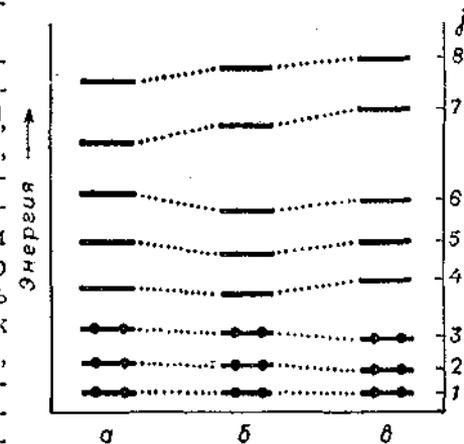


Рис. 11. Энергетические уровни линейной делокализованной системы с шестью сопряженными атомами и шестью π -электронами в простой модели свободного электрона (а), в модели с изменением потенциала от атома к связи (б) и в такой же модели с чередованием потенциала в зависимости от характера связи (в).

полненой цепи из N атомов, содержащей N π -электронов, высшим занятым уровнем является $\psi_{N/2}$ -орбиталь. В случае перехода π -электрона с высшей занятой ($j = [N/2]$) на низшую свободную ($j = [N/2 + 1]$) молекулярную орбиталь поглощенный фотон имеет частоту

$$\nu = h(N + 1)/8md^2N^2 \quad (27)$$

где d — средняя эффективная длина связи, которая определяется как проекция на ось x полного расстояния между концевыми группами *транс*-полиметиновой цепи с обычной длиной углерод-углеродной связи ($d = 1,40 \cos 30^\circ \text{ \AA}$). Подставляя значения универсальных констант и эффективной длины связи d , получаем выражение для соответствующей длины волны поглощения λ (в нм)

$$\lambda = 49N \quad (28)$$

в широком интервале значений N для цепей, содержащих как нечётное, так и чётное число звеньев.

Увеличение сопряженной цепи цианинового красителя или другой линейной системы, содержащей нечётное число звеньев, на одну винильную группу обычно приводит к возрастанию длины волны максимума поглощения приблизительно на 100 нм. Это согласуется с уравнением (28) (см. табл. I—III). Однако в случае полиенов (I) значение длины волны поглощения с увеличением цепи постепенно приближается к предельной величине (~ 740 нм). То же самое наблюдается для других сопряженных систем, которые имеют различный порядок π -электронных связей.

В полиене π -электрон при прохождении над формально простой углерод-углеродной связью преодолевает потенциальный барьер, а при движении по формальной двойной связи он попадает в потенциальную яму, в то время как в цианине потенциалы связи приблизительно равны. Вследствие чередования порядков связи для полиена с N сопряженными углеродными атомами существует ($N/2$) потенциальных барьеров. Это явление [56] периодичности потенциалов приводит к расщеплению энергетических уровней свободного электрона в полосы, каждая из которых содержит ($N/2$) π -орбиталей (см. рис. 11). Для всех значений N между последовательными полосами уровней существует энергетический пробел. Вследствие этого энергия, которая необходима для перехода электрона с высокого уровня первой полосы, состоящей из ($N/2$) занятых π -орбиталей, на нижний уровень второй полосы, содержащей ($N/2$) свободных орбиталей, остаётся конечной по величине даже для бесконечного полиена. Если явно принимать во внимание чередование порядков связи в полиене [56], то уравнение (27) преобразуется:

$$\nu = \nu_1(1 - 1/N) + h(N + 1)/8md^2N^2 \quad (29)$$

где ν_1 — предельная частота для бесконечного полиена ($\sim 13\,500 \text{ см}^{-1}$), которая равна амплитуде чередования потенциалов связи [56].

Таблица III

Экспериментальные значения длин волн (нм) максимумов наиболее длинноволновых полос поглощения в спектрах *N*-этил-2-хинолиний (IV) и *N*-алкил-2-бензотиазолиний (XI) метинов и азианинов, а также соответствующие расчетные данные *

Структура	Цепь (M)	(IV)		(XI)	
		$\lambda_{\text{эксперим}}^{**}$	$\lambda_{\text{теорет}}^{3*}$	$\lambda_{\text{эксперим}}^{**}$	$\lambda_{\text{теорет}}^{**}$
(XVI)	C	522	521	426	410
	N	421,5	450	375	360
	P ^{4*}	—	—	478,5	—
	As ^{4*}	642	—	491	—
(XVII)	CCC	605	613	550	480
	CNC	631	633	596	540
	NCN	430	488	412	400
	NCC	519	543	466	430
	NNC	—	557	495	480
	NNN	471	499	484	450
(XVIII)	CCCCC	708	719	667	580
	CCNCC	596	549	554	—
	NNCNC	630	704	670	—
	NNNNN	513	540	553	550

* Для серии (IV) расчеты выполнены по методу МОХ с учетом теории возмущения, для серии (XI) — методом свободного электрона.

** За исключением особо указанных случаев экспериментальные данные взяты из работы [103]. Расчетные данные, полученные методом свободного электрона, приводятся из работы [104].

3* Расчеты проводились согласно уравнению (36) по методу МОХ, для π -орбиталей соответствующих ионов с $p = 2800 \text{ см}^{-1}$ ($2,8 \text{ нм}^{-1}$) и $\Delta\alpha_{NR} = 0,5\beta$ для алкилированных атомов азота гетерокольца, и $\Delta\alpha_N = 0,3\beta$ для атомов азота экзотрициклической цепи.

4* Из работы [105].

Для всех сопряженных систем, как полиенов (I), так и цианинов (II) имеет место добавочное чередование от атома к связи, при этом потенциальная энергия π -электрона имеет минимальное значение вблизи атомных ядер и максимальное в центре связи. Однако такое чередование потенциалов влияет только на разделение энергетических уровней свободного электрона в полосы N π -орбиталей, при этом первая полоса имеет ($N/2$) занятых и ($N/2$) низших свободных орбиталей (см. рис. 11). Энергетические интервалы между уровнями в нижней полосе уменьшаются, но их относительные значения сохраняются. Поэтому уравнение (27) остаётся применимым для линейных сопряженных систем с нечётным числом атомов и даёт хорошую точность.

В методе свободного электрона чередование порядка связи не сильно сказывается на расчёте интенсивностей поглощения. Электрический дипольный момент перехода $\psi_j \rightarrow \psi_k$ для линейной сопряженной системы, полученный из уравнений (8) и (26), определяется соотношением

$$\mu_{jk} = \sqrt{2} eL8jk / [\pi(k^2 - j^2)]^2 \quad (30)$$

если $[k - j]$ нечётно. Для четных изменений квантового числа j этот момент приближается к нулю. Наибольшее значение момента получается в случае изменения квантового числа на единицу, т. е. для перехода с высшей занятой на низшую незанятую π -орбиталь, $\psi_{N/2} \rightarrow \psi_{N/2+1}$. Сила осциллятора этого перехода, который соответствует самой низкой энергетической полосе, определяется простым выражением

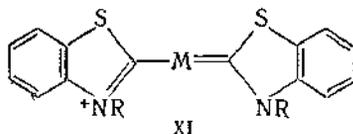
$$f = 8(N+1)/3\pi^2 \quad (31)$$

которое получается из общей зависимости между классической величиной интенсивности поглощения и квантовомеханической силой диполя:

$$f_{0n} = 8\pi^2 m v_{0n} \mu_{0n}^2 / 3\hbar e^2 \quad (32)$$

В общем найдено, что интенсивность длинноволновой полосы в спектре простой сопряженной системы значительно превышает интенсивность других полос (табл. II). Относительные значения силы осциллятора самой низкой по энергии полосы в серии таких молекул, особенно полиенов (I) и цианинов (II) описываются уравнением (31), которое даёт, однако, слишком большие абсолютные значения $f \approx 2$.

Лучшее соответствие с экспериментальными значениями длин волн и интенсивностей поглощения получается при использовании метода свободного электрона, в котором стоячие волны, образуемые π -электронами, квантуются в двух направлениях молекулярной плоскости и в котором явно учитываются изменения от атома к связи и порядка связи [59]. Кун использовал [60] в методе свободного электрона аналоговую счетную машину и рассчитал спектральные характеристики для большого числа молекул, включая красители дифенилметанового, акридинового, феназинового рядов, а также метин- и азацанины (XI). Расчетные и экспериментальные значения длин волн поглощения представлены в табл. III:



Когда концевые атомы линейной сопряженной цепи образуют циклическую π -электронную систему, многообразие одноэлектрон-

ных энергетических уровней существенно изменяется [57] (рис. 11 и 12). В циклической сопряженной системе волновые функции, описывающие стоячую волну π -электронов, могут принимать синусоидальную или косинусоидальную форму, соответствующую движению электрона по или против часовой стрелки по кольцу. Граничное условие требует, чтобы по периферии кольца укладывалось целое число j электронных длин волн. Этот критерий выполняется при определенном значении j для синусоидальной и косинусоидальной волн, так что энергетические уровни свободного электрона дважды вырождены. Единственное исключение составляет случай, когда $j = 0$, который соответствует стационарному π -электрону с бесконечной длиной стоячей волны (см. рис. 12). Явно разрешенные значения кинетической энергии π -электрона с массой m , движущегося по кругу с периметром L , определяются уравнением

$$E_j = \hbar^2 j^2 / 2mL^2 \quad (33)$$

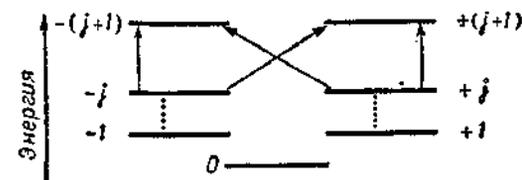


Рис. 12. Энергетические уровни свободного электрона циклической сопряженной системы и электронные переходы, соответствующие полосам L_b ; L_a ; B_a и B_b для циклических полиенов и ароматических углеводородов.

Квантовое число j принимает значения $0, \pm 1, \pm 2$ и т. д. Таким образом, для образования в циклическом полиене замкнутой оболочки требуется $(4n + 2)$ π -электрона. Это впервые было высказано Хюккелем [61].

Для циклической системы, имеющей $(4j + 2)$ π -электрона самые низкие энергетические электронные переходы происходят между орбиталями с квантовыми числами $\pm j$ и $\pm(j + 1)$ (рис. 12). Переходы $+j \rightarrow +(j + 1)$ и $-j \rightarrow -(j + 1)$ включают изменение углового момента электрона вокруг кольца на единицу и являются разрешенными, в то время как переходы $-j \rightarrow +(j + 1)$ и $+j \rightarrow -(j + 1)$ включают изменения углового момента на $(2j + 1)$ единиц и запрещены. Изменения орбитальной энергии во всех четырех переходах одинаковы и согласно уравнению (33) эти переходы приводят к возникновению полос поглощения со средним значением длины волны λ (нм) в центре полос

$$\lambda = 8,26L^2 / (2j + 1) \quad (34)$$

где длина периметра L выражена в ангстремах. Таким образом, в случае бензола при $j = 1$ и $L = 8,4 \text{ \AA}$, $\lambda = 194 \text{ нм}$. Это довольно хорошо согласуется со значением длины волны ($\sim 200 \text{ нм}$) для центра тяжести группы трех самых низких по энергии полос поглощения бензола.

Три основных длинноволновых полосы поглощения бензола и ароматических углеводородов (рис. 13) обычно обозначают в порядке возрастания их частоты L_b , L_a и $B_{a,b}$ -полосами по терминологии Плетта [57] или d -, p - и β -полосами в более ранней номенклатуре Клара [62], основанной на рассмотрении резонансных структур.

лам простой узловой плоскостью, проходящей соответственно через связи (XIV) и через атомы (XV):

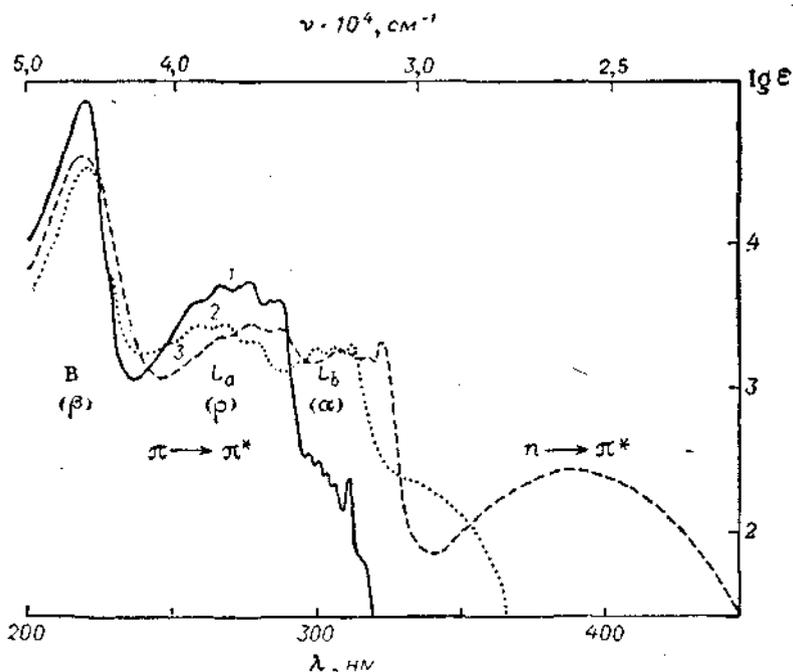
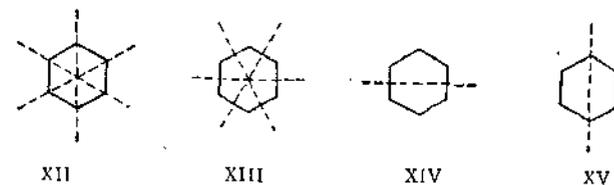


Рис. 13. Спектр поглощения циклогексановых растворов нафталина (1), его 1,3-диазпроизводного — хиназолина (2) и 1,2-диазпроизводного — циннолина (3).

L_b - и L_a -полосы имеют слабую или среднюю интенсивность и обуславливаются двумя запрещенными переходами. Высокоинтенсивная $B_{a,b}$ -полоса бензола возникает в результате двух разрешенных переходов. В случае полициклических ароматических углеводородов она обычно расщепляется на две отдельные полосы B_a и B_b , имеющих большую интенсивность. Индексы a и b относятся к расположению узлов на атоме или связи в π -электронном распределении возбужденного состояния, возникающего в процессе перехода. В верхнем состоянии L_b и L_a переходов ($2j+1$) узел проходит через противоположные пары атомов (XII) или пары связей (XIII), соответственно, а B_a и B_b состояния делятся попо-



L_b - и L_a -переходы имеют более низкую энергию, чем B_a - и B_b -переходы, вследствие большего изменения π -электронного углового момента, вызванного возбуждением. Большой электронный угловой момент L_b - и L_a -возбужденных состояний является результатом того, что в этом случае стремление π -электронов циркулировать вдоль кольца в одном и том же направлении больше, чем в случае B_a - и B_b -состояний. Таким образом, π -электроны движутся по независимым путям и межэлектронное отталкивание уменьшается.

В циклических системах с нечетным числом звеньев, например катионе тропилия или циклопентадиенил-анионе, L_b - и L_a -переходы являются вырожденными. В то же время в циклических полленах или ароматических углеводородах, содержащих $(4n+2)$ сопряженных углеродных атомов, а также и $(4n+2)$ π -электронов, узлы L_b и L_a возбужденных состояний распределены в молекулярной структуре таким образом, что узловые плоскости проходят соответственно только через атомы (XII) или только через связи (XIII). Потенциальная энергия π -электрона, движущегося по кольцу, имеет более низкое значение при прохождении около атомных ядер, чем при прохождении над серединой связи. Такое чередование потенциальной энергии приводит к уменьшению энергии L_b -состояния (XII) по сравнению с энергией L_a -состояния (XIII).

Введение в ароматическое ядро слабо сопряженного заместителя, а также замещение углеродного атома кольца на гетероатом приводит к исчезновению вырожденности π -орбиталей исходного углеводорода (см. рис. 12), хотя общий характер длинноволновой ароматической полосы сохраняется [63] (см. рис. 13). Основным эффектом замещения или замены атома заключается в увеличении интенсивности поглощения длинноволновой полосы L_b , которое иногда сопровождается bathochromic сдвигом этой полосы (см. рис. 13). Кроме этого, в длинноволновой части $\pi \rightarrow \pi^*$ -поглощения ароматической системы может появиться новая полоса поглощения, обусловленная $n \rightarrow \pi^*$ -переходом [63]. Однако в молекуле красителя слабая $n \rightarrow \pi^*$ -полоса или полосы обычно перекрываются более сильным $\pi \rightarrow \pi^*$ -поглощением.

Если в ароматический углеводород или гетероциклическое ядро ввести сильно сопряженную группу, то происходит более сильное изменение спектра поглощения, который приобретает промежуточный характер между спектрами линейной и циклической гомоядерной сопряженной системы. Обычно длинноволновая полоса имеет более высокую интенсивность и сильно сдвинута в красную область спектра. Например, самая низкочастотная полоса линейной сопряженной системы обычно имеет более высокую интенсивность и расположена при более длинных волнах, чем в случае циклического аналога, имеющего тот же самый размер и состав.

Ароматические углеводороды и линейные полиены относятся к общему классу альтернантных π -электронных систем, которые характеризуются в методе Хюккеля следующим свойством. Если атомы сопряженной цепи поочередно звездочками, то ни одна из пар непосредственно связанных атомов не будет содержать одинаково помеченных или непомеченных атомов [64, 65]. Если кулоновский интеграл α в теории Хюккеля — см. уравнение (23), т. е. энергию электрона $2p_\pi$ атомной орбитали, принять за нулевую энергию, то окажется [64], что в альтернантной системе для каждой связывающей молекулярной орбитали ψ_j с энергией E_j существует парная с ней разрыхляющая молекулярная орбиталь $\psi_{j'}$ с энергией $E_{j'} = -E_j$. Более того, коэффициенты при атомных орбиталях — см. уравнение (22), в связывающей молекулярной орбитали имеют те же самые абсолютные значения, что и коэффициенты парной с ней разрыхляющей π -орбитали. Однако в этих двух π -орбиталях коэффициенты при атомах, не помеченных звездочкой, имеют противоположный знак, а при помеченных атомах — тот же знак [65].

Альтернантные ароматические углеводороды обладают четным числом π -орбиталей, так что каждая связывающая орбиталь имеет парную с ней разрыхляющую.

Введение в ароматический углеводород еще одной сопряженной метиленовой группы, например образование бензильной системы из бензола (рис. 14), приводит к возникновению нечетной альтернантной системы с нечетным числом π -орбиталей. После спаривания связывающих и разрыхляющих π -орбиталей нечетной альтернантной системы остается одна π -орбиталь, которая спаривается сама с собой, оставаясь несвязывающей молекулярной орбиталью в центре тяжести π -электронного облака. Так как несвязывающая π -орбиталь вырождена, коэффициенты при атомных орбиталях непомеченных звездочкой атомов равны нулю, при этом они равны самим себе с обратным знаком, и электронный заряд в этой π -орбитали распределяется только вблизи помеченных атомов [66].

В нечетной альтернантной системе меченные и немеченные звездочками группы атомов составляют, соответственно, главную и второстепенную группы.

При введении сопряженного заместителя в ароматическое ядро набор π -электронных энергетических уровней (см. рис. 14) циклической системы (см. рис. 12) превращается в набор уровней, характерный для линейной формы (см. рис. 11). В частности, электронный переход из основного состояния в низшее возбужденное состояние происходит при меньшей частоте и становится разрешенным (см. рис. 14). Молекулы многих красителей содержат сильносопряженные заместители в ароматическом ядре и являются системами с нечетным числом атомов, подобными арилметиленовым анионам. Влияние последующего замещения или изменения природы атома на спектральные характеристики молекул красителей можно качественно объяснить, исходя из свойств несвязывающей молекулярной орбитали соответствующего иона и даже полуколичественно, если известны энергии и коэффициенты при атомных орбиталях в π -орбиталях иона [67—69].

Длинноволновая полоса поглощения арилметиленового аниона обуславливается переходом электрона с несвязывающей молекулярной на низшую разрыхляющую π -орбиталь. Если углеродный атом иона замещен гетероатомом, то обычно наблюдается изменение энергии обеих орбиталей и сдвиг длины волны поглощения. Величина изменения энергии ΔE_i π -орбитали ψ_i — см. уравнение (22), при замещении углеродного атома определяется из уравнения:

$$\Delta E_i = C_{\mu i}^2 \Delta \alpha_\mu \quad (35)$$

где $\Delta \alpha_\mu$ — разность между значениями кулоновских интегралов [уравнение (23)] для углерода и гетероатома. Если гетероатом более электроотрицателен, чем углерод, энергия орбитали снижается, а если он менее электроотрицателен, то орбиталь дестабилизируется.

На несвязывающей молекулярной орбитали ψ_0 карбаниона, например бис(2-нафтил)метинового иона (XVI), который представ-

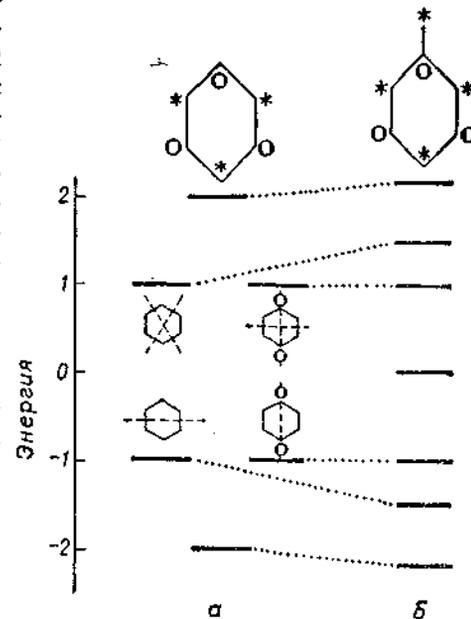
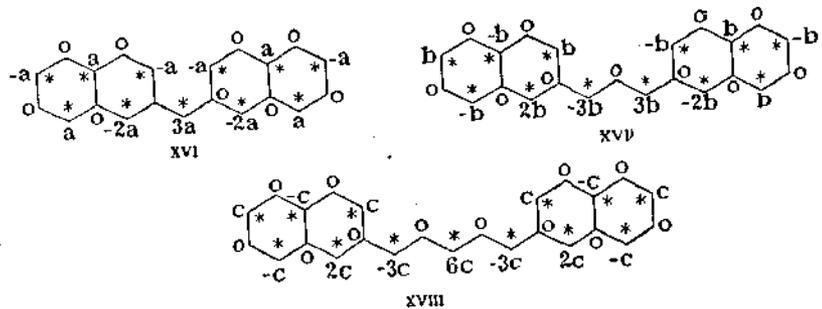


Рис. 14. Энергии π -орбиталей для бензола (а) и бензила (б), рассчитанные по методу МОХ.

ляет собой нечетную альтернантную систему, сходную с псевдоизоцианином (IV; $M=CH$), плотность одноэлектронного заряда C_{10}^2 (уравнение (35)) равна нулю на атомах, не помеченных звездочкой, и соответственно велика на помеченных. Однако на низшей разрыхляющей π -орбитали плотность одноэлектронного заряда распределяется более равномерно по всем помеченным и непомеченным звездочками атомам. В соответствии с этим замещение непомеченного атома углерода более электроотрицательным гетероатомом не влияет на энергию несвязывающей молекулярной орбитали, но приводит к снижению энергии первой разрыхляющей π -орбитали. Результатом этого является батохромный сдвиг полосы поглощения. И, наоборот, замещение помеченного звездочкой углеродного атома более электроотрицательным гетероатомом снижает энергию несвязывающей орбитали в большей степени, чем энергию низшей разрыхляющей π -орбитали и вызывает гипсохромный эффект. Экзоциклический сопряженный атом углерода псевдоизоцианина (IV; $M=CH$) находится на помеченном звездочкой месте (XVI). Замещение его более электроотрицательным атомом азота приводит к гипсохромному сдвигу, а в случае замены менее электроотрицательным атомом мышьяка наблюдается батохромный эффект (см. табл. III).



Структуры XVI—XVIII. Относительные значения коэффициентов при атомных орбиталях несвязывающей молекулярной π -орбитали в нечетных альтернантных углеводородах, схожих с моно-, три- и пентакарбоцианиновыми красителями с бициклическими шестичленными системами в качестве концевых групп.

Центральный углеродный атом сопряженной экзоциклической цепи иона XVII, соответствующего пиоцианину [IV; $M=(CH_3)_3$] не помечен звездочкой. Замещение этого атома азотом приводит к батохромному сдвигу, в то время как аналогичная замена соседних помеченных звездочками атомов вызывает сдвиг полосы в коротковолновую область (см. табл. III). Такое же замещение углеродных атомов в пентаметинцианине [IV; $M=(CH)_5$] атомами азота обуславливает сдвиги полос поглощения в направлении, ожидаемом для положений помеченных и непомеченных звездочками атомов в со-

ответствующем ионе (XVIII). В последней структуре (XVIII) замена центрального углеродного атома пентаметиновой цепи оказывает больший по величине батохромный сдвиг, чем в случае замещения других атомов цепи (см. табл. III), так как на этом атоме локализуется большая часть электронного заряда несвязывающей орбитали.

Коэффициенты при атомных орбиталях в несвязывающей молекулярной орбитали C_{10}^2 можно получить не прибегая к детальным расчетам по методу Хюккеля, исходя из условия [66], что сумма коэффициентов при помеченных атомах, связанных непосредственно с данным немеченным атомом, равна нулю. Исходя из этого, рассматриваемые относительные значения коэффициентов несвязывающей π -орбитали, для (XVI), (XVII) и (XVIII), которые являются структурными аналогами цианинов (IV), получаются в результате проверки. Абсолютные значения в этом случае легко рассчитываются из условия, что сумма плотностей частичных электронных зарядов на атомах C_{10}^2 для несвязывающей, а также для любой другой π -орбитали, равна единице. Таким образом, для несвязывающих молекулярных орбиталей (XVI), (XVII) и (XVIII) константы равны $a^2 = 1/25$, $b^2 = 1/34$ и $c^2 = 1/70$ соответственно.

Далее, несвязывающие π -орбитали (XVI) и (XVIII) симметричны относительно перпендикулярной зеркальной плоскости, делящей эти структуры пополам. В соответствии с этим смежные уровни антисимметричны и для каждой структуры коэффициент при центральном углеродном атоме экзоциклической цепи в низшей разрыхляющей π -орбитали равен нулю. Таким образом, замещение центрального атома углерода в (XVI) или (XVIII) атомом азота не изменяет энергию низшей разрыхляющей орбитали, но приводит к сильному снижению энергии несвязывающей орбитали, так как центральный углеродный атом несет большую долю плотности электронного заряда этой орбитали. Другие атомы, помеченные звездочкой, в экзоциклической цепи структуры (XVIII), соответствующего пентаметиновому цианину [IV; $M=(CH)_5$], несут только одну четвертую часть заряда, локализованного на центральном атоме в несвязывающей орбитали. В то же время заряд на этих атомах в низшей разрыхляющей орбитали не равен нулю. Таким образом, замещение этих углеродных атомов азотом приводит к меньшему сдвигу в синюю область.

Если для заряженного соединения известны энергии и коэффициенты хюккелевских π -орбиталей, особенно для низшего разрыхляющего уровня, то этот метод может быть использован для полуколичественного расчета (см. табл. III). Данные для большого числа разнообразных сопряженных систем могут быть взяты из справочников [70—72] или получены расчетным путем с использованием стандартных методов [73]. Различие между энергиями несвязывающей ψ_0 и низшей разрыхляющей орбиталей ψ_1

соответствующего соединения определяется энергией последней E_i , так как первая принимается за нулевой уровень энергии. Введение поправок на изменение энергии орбитали вследствие замены углерода гетероатомами [см. уравнение (35)] позволяет получить частоту самой низкой по энергии полосы поглощения красителя по уравнению:

$$\nu = E_i + \sum_{\mu} (c_{i\mu}^2 - c_{\mu i}^2) \Delta\alpha_{\mu} \quad (36)$$

Сумма берется по всем атомам, которые могут быть замещены гетероатомами в красителе. Энергия орбитали E_i выражается в единицах резонансного интеграла β [см. уравнение (24)], который представляет собой эмпирический параметр, так же как и инкремент в кулоновском интеграле для гетероатомов. Рассчитанные длины волн поглощения [см. уравнение (36)] метин- и азацанинов (IV), приведенные в таблице III, зависят от трех параметров: β , $\Delta\alpha_{NR}$ и $\Delta\alpha_N$, так как алкилированные атомы азота кольца, несущие частичный положительный заряд, более электроотрицательны, чем формально нейтральные атомы азота в экзоциклической цепи.

Свойства нечетных альтернантных π -электронных систем позволяют объяснить влияние заместителей и замены атома в молекулах красителя на их спектральные характеристики [67—69]. Анализируя спектральные данные для дифенил- и трифенилметановых красителей (XIX), Льюис [74] составил таблицу величин сдвигов длины волны поглощения в зависимости от строения. Полученные результаты он объяснил исходя из классической осцилляционной теории цветности и относительных основностей заместителей.

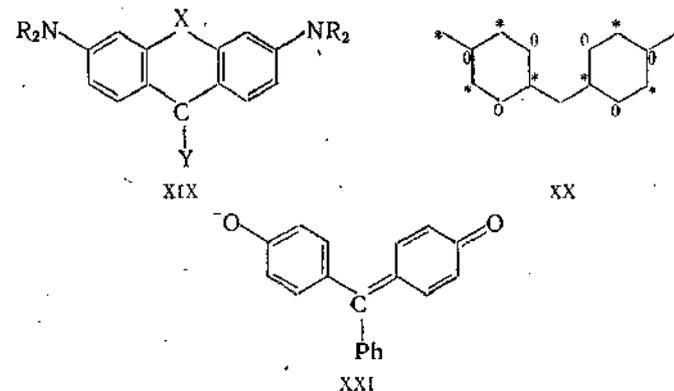
Ниже представлена величина сдвигов длины волны максимумов поглощения относительно Синего гидрола Михлера; III; R=H; $\lambda_{\max} = 610$ нм*:

Изменение структуры	Сдвиг, нм
Замещение R атомом H	-10
Замещение обеих групп NR ₂ на O ⁻	-60
X = O или S	-70
X = NR	-130
Y = NH ₂	-180
Y = n-R ₂ N-Ph	-20
Y = Ph	+10
Y = n-R ₃ N-Ph	+20
Замещение C—Y атомом N	+120

Красители, рассмотренные Льюисом, представляют собой замещенные аналоги нечетной альтернантной структуры (XX), на высшем занятом уровне которой (несвязывающей молекулярной

* Вследствие введения заместителей и замены атома в XIX. Данные взяты из работы [106] и приводятся в измененном виде. В оригинальной статье эталонным красителем является Малахитовый зеленый (III; R=Ph; $\lambda_{\max} = 620$ нм).

орбитали) плотность одноэлектронного заряда сосредоточена на атомах, помеченных звездочкой. На нижней незанятой π -орбитали плотность заряда распределяется более равномерно по всем сопряженным атомам:



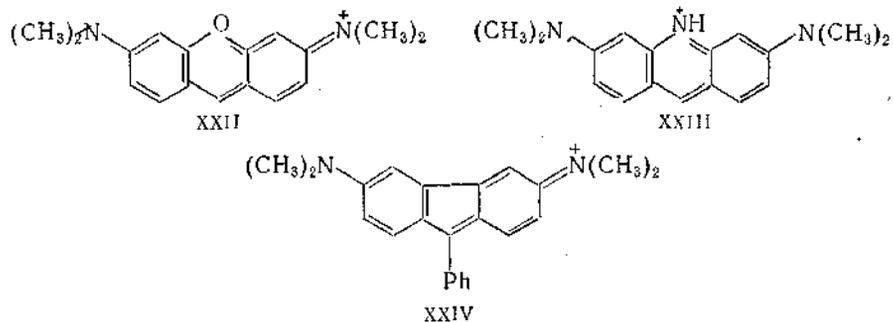
На основе уравнения (35) можно ожидать, что при замещении помеченного или непомеченного звездочкой атома более электроотрицательным гетероатомом будет наблюдаться соответственно большой bathochromный или гипсохромный сдвиг. Например, Зеленый Биншедлера (III; CR=N) поглощает при 740 нм, Феноловый красный (XXI) при 553 нм по сравнению с 610 и 620 нм для соответствующих эталонных красителей Синего гидрола Михлера (III; R=H) и Малахитового зеленого (III; R=Ph).

Общий эффект введения сопряженного заместителя иллюстрируется на примере образования бензильной системы из бензола (рис. 14). Оно приводит к появлению добавочной π -орбитали с той же энергией, что и для $2p_{\pi}$ -атомной орбитали метилена, т. е. несвязывающей молекулярной орбитали. Это вызывает снижение энергии связывающих орбиталей бензола и повышение энергии разрыхляющих орбиталей при условии, что названные орбитали содержат не нулевой коэффициент при атомной орбитали в месте замещения. Если коэффициент равен нулю, орбиталь остается неизменной и имеет ту же энергию. Например, присоединение аминогруппы к экзоциклическому атому углерода Синего гидрола Михлера (III; R=H), который в соответствующей структуре (XX) не помечен звездочкой, не изменяет энергию высшего занятого уровня, но смещает низший незанятый уровень в область больших энергий. В результате этого при переходе от (III; R=H) к Аурамину (III; R=NH₂) полоса поглощения смещается от 610 до 440 нм, т. е. наблюдается большой гипсохромный сдвиг.

Новый уровень в красителе (III; R=NH₂), соответствующий $2p_{\pi}$ -атомной орбитали аминогруппы, введенной в (III; R=H),

лежит ниже высшей занятой π -орбитали вследствие большой электроотрицательности атома азота. Однако если к экзотрицическому атому углерода (III; R = H) присоединить n -диметиланилиновый остаток, т. е. перейти к Кристаллическому фиолетовому (III; R = n -(CH₃)₂NPh), то будут введены семь новых π -орбиталей. При этом одна из них является аналогом несвязывающей π -орбитали бензильной системы (см. рис. 14) и вырождена по отношению к несвязывающей π -орбитали структуры (XX). Мы не можем отличить вновь введенную n -диметиланилино группу от соответствующих групп, присутствующих в исходной молекуле Синего гидрола Михлера. Рассмотрение молекулы с точки зрения общей симметрии указывает [75] на то, что энергии высшего занятого и низшего свободного уровней в симметричной системе триарилметана равны энергиям соответствующих уровней симметричной диарилметановой и диарилфенилметановой систем. Таким образом, максимум поглощения в видимой области для Кристаллического фиолетового (III; R = n -(CH₃)₂NPh) и Малахитового зеленого (III; R = Ph) смещен не более чем на 20 нм по сравнению с максимумом поглощения Синего гидрола Михлера (III; R=H).

Связывание непомяченных углеродных атомов ароматических колец кислородом или азотом в Синем гидроле Михлера (III; R = H) приводит к Пиронину G (XXII) ($\lambda = 547$ нм) и Акридиновому оранжевому (XXIII) ($\lambda = 491$ нм). В обоих случаях наблюдается гипсохромный сдвиг. Большая его величина в случае последнего из указанных красителей объясняется большей основностью (электронодонорностью) атома азота или в терминах теории Хюккеля — $\beta_{CN} > \beta_{CO}$. Однако если рассматриваемые выше углеродные атомы, непомяченные звездочкой, образуют друг с другом непосредственную связь, то имеет место интересное обращение и наблюдается батохромный сдвиг. Например, флуореновый краситель (XXIV) поглощает при 954 нм [68]



Несвязывающая молекулярная орбиталь карбкатиона (XX) соответствующего Синему гидролу Михлера (III; R = H), антисимметрична по отношению к зеркальной плоскости, делящей систему

пополам. Это означает, что низшая свободная орбиталь симметрична к операции отражения. В этом случае коэффициенты низшей незанятой π -орбитали при ядрах атомов, образующих флуореновое кольцо (XXIV) и непомяченных звездочкой, имеют одинаковый знак. Таким образом, возникновение связи между этими атомами вызывает стабилизирующее π -взаимодействие, которое существенно снижает энергию низшей разрыхляющей π -орбитали. Так как рассматриваемые атомы не помечены звездочкой, возникновение связи между ними не влияет на энергию высшей занятой π -орбитали и в соответствии с этим самая низкая по энергии полоса поглощения флуоренового красителя (XXIV) находится в ближней инфракрасной области.

Простая трактовка цветности молекул красителей была предложена Дьюаром [67]. Она основана на свойствах нечетных альтернантных π -систем и их несвязывающих молекулярных орбиталей. Дьюар опубликовал также большой материал по расчету методом МОХ длин волн поглощения красителей общего строения (III), (XIX), (XXIII), а также цианинов (II; $n = 1-3$), см. табл. II.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ КРАСИТЕЛЯ

Давно известно [76], что в случае водных растворов органических красителей обычно наблюдаются отклонения от закона Бера. Известно также, что при связывании красителей в полимерах часто наблюдается изменение их спектров поглощения [77]. Отклонения от закона Бера объясняются димеризацией молекул красителей или образованием более сложных агрегатов, которые обладают иными спектральными свойствами. Образование димеров и олигомеров в растворе красителей приписывают [78] действию дисперсионных сил Лондона [79]. Эти силы приблизительно пропорциональны квадрату силы осциллятора и кубу длины волны поглощения [78]. Таким образом, для молекул красителей они сравнительно велики.

Если две молекулы красителя агрегируют в растворе или связываются друг с другом с участием макромолекулы, то димер образует новую светопоглощающую систему с абсорбционными свойствами, отличными от свойств мономерного красителя. По сравнению со спектром мономерного красителя, снятым в разбавленном водном или неводном растворе, поглощение димера обычно менее интенсивно, при этом наблюдается сдвиг полосы или ее расщепление (рис. 15 и 16). Сдвиг может происходить в коротковолновую область, как, например, в случае Акридинового оранжевого (XXIII) (см. рис. 15), или реже — в длинноволновую часть спектра, как для псевдоизоцианина (IV; M=CH), который в водном

растворе при концентрации 10^{-2} M образует желатинообразный полимер, содержащий $\sim 10^5$ молекул красителя [80—82].

Наблюдаются также соответствующие изменения в поляризации спектра поглощения и спектра испускания. Интенсивная зеленая флуоресценция, характерная для мономерного Акридинового оранжевого (XXIII) в случае димера сильно гасится и сдвигается в красную область (см. рис. 15). В то же время псевдоизоцианин (IV; $M=CH$), не флуоресцирующий в мономерной форме при

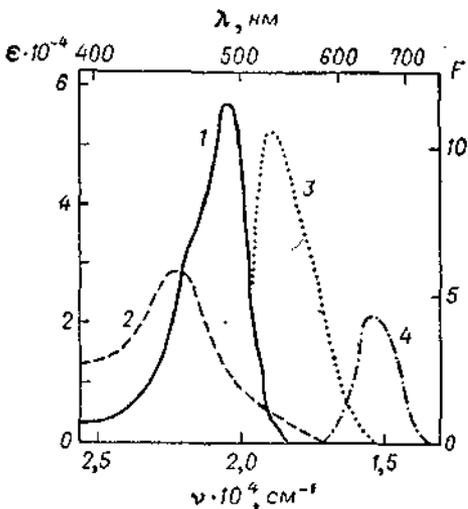


Рис. 15. Спектр поглощения водного раствора Акридинового оранжевого (XXIII) при 10^{-6} (1), 10^{-2} M (2) и спектр флуоресценции этого красителя в воде при 10^{-6} (3) и 10^{-2} M (4).

комнатной температуре, интенсивно флуоресцирует при агрегации [80—82]. Псевдоизоцианин представляет собой плоскую молекулу. Однако в присутствии оптически активного аниона, например тартрата, краситель становится оптически активным и проявляет эффекты Коттона в области частот полос поглощения полимера красителя [83] (рис. 16). Аналогичные эффекты Коттона дают разбавленные водные растворы других планарных красителей, включая Акридиновый оранжевый, если они образуют связь в оптически активных растворимых полимерах — полипептидах [84], полисахаридах [85] и полинуклеотидах [86].

Рассмотренные эффекты возникают в результате совместного поглощения света как димерными, так и всеми остальными N -молекулами в полимере [87—89]. Если две эквивалентные молекулы красителя A и B имеют волновые функции основного состояния ϕ_a и ϕ_b и функции возбужденного состояния ϕ'_a и ϕ'_b , соответственно, то основное состояние димера AB однозначно представится в виде:

$$\psi_0 = \phi_a \phi_b \quad (37)$$

Вместе с тем существует две возможных возбужденных конфигурации $\phi'_a \phi_b$ и $\phi_a \phi'_b$, и истинное стационарное возбужденное состояние должно содержать обе эти конфигурации, так как молекулы, входящие в состав димера, имеют одинаковую вероятность поглощения света и передачи энергии возбуждения. Возможны два стационарных возбужденных состояния, представляющих собой

две комбинации — фазовую ψ_+ и нефазовую ψ_- соответственно:

$$\psi_{\pm} = (\phi'_a \phi_b \pm \phi_a \phi'_b) / \sqrt{2} \quad (38)$$

В каждом возбужденном состоянии обе молекулы обладают средней по величине энергией и в течение жизни возбужденного состояния димера между ними происходит быстрый обмен энергией возбуждения.

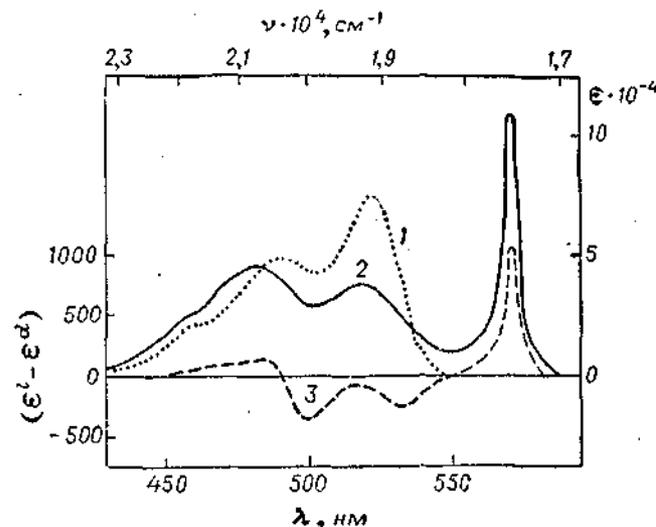


Рис. 16. Спектр поглощения водного раствора псевдоизоцианина (IV; $M=CH$) при 10^{-6} (1) и 10^{-2} M (2); круговой дихроизм этого красителя в воде при 10^{-2} M с l -тартратом в качестве противоиона (3).

Энергии двух димерных возбужденных состояний — ψ_+ и ψ_- , отличаются друг от друга, а также от энергии возбужденного состояния мономера ϕ' вследствие электростатического взаимодействия между дипольными моментами перехода двух молекул в димере. В случае одного димерного возбужденного состояния действуют силы притяжения и энергия перехода понижается; в случае другого состояния силы отталкивания приводят к повышению частоты фотона, необходимого для осуществления перехода.

Если частота поглощения мономерной молекулы красителя равна ν_0 , то частоты поглощения для двух возбужденных состояний димера определяются уравнением:

$$\nu_{\pm} = \nu_0 \pm \nu \quad (39)$$

где ν — энергия экситонного расщепления, выраженная в единицах частоты. Она определяется довольно точно классическим

уравнением кулоновского взаимодействия между двумя диполями перехода μ , расположенными на расстоянии d :

$$\nu = \mu_a \mu_b G / d^3 \quad (40)$$

где G представляет собой геометрический фактор, зависящий от ориентации диполей перехода индивидуальных молекул красителей, μ_a и μ_b , относительно линии, соединяющей их центры. Геометрический фактор равен $+1$ в случае димера типа «сэндвич» с параллельными дипольными моментами перехода (рис. 17) и -2 для

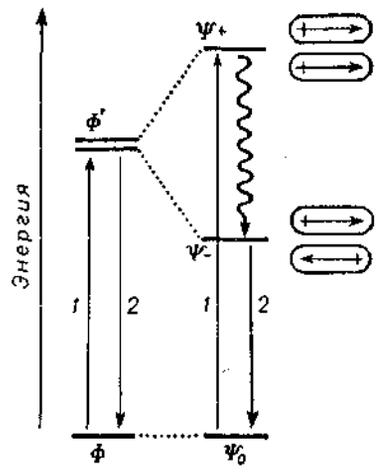


Рис. 17. Диаграмма уровней энергии для димера типа «сэндвич»: 1—поглощение, 2—флуоресценция.

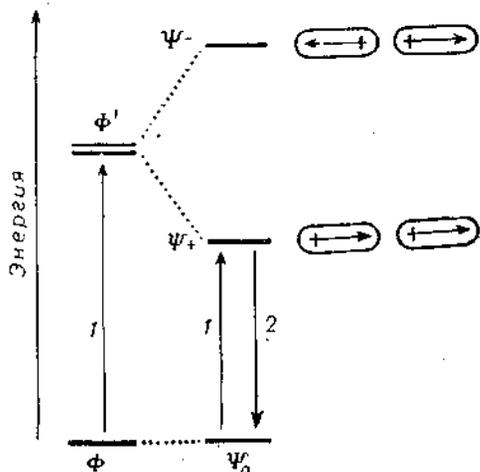


Рис. 18. Диаграмма уровней энергии для димера типа «голова к хвосту»: 1—поглощение, 2—флуоресценция.

димера типа «голова к хвосту» с дипольными моментами перехода, векторы которых лежат на одной прямой (рис. 18).

В димере типа «сэндвич» (см. рис. 17) диполи перехода низшего энергетического возбужденного уровня димера $\psi_0 \rightarrow \psi_-$, антипараллельны и таким образом взаимно погашают друг друга. Вследствие этого интенсивность поглощения очень мала. С другой стороны в более высоком энергетическом переходе димера $\psi_0 \rightarrow \psi_+$ моменты перехода параллельны и суммарный вектор имеет большую величину. В соответствии с этим переход имеет высокую интенсивность. Суммарным эффектом при образовании димера типа «сэндвич» является сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область, как это имеет место в случае Акридинового оранжевого (XXIII) (см. рис. 15). Более детальное рассмотрение взаимодействия в «сэндвичном» димере между видимым моментом перехода молекулы А и ультрафиолетовым моментом перехода молекулы В и, наоборот, приводит к заключению, что интенсивность поглощения переме-

щается из видимой в ультрафиолетовую область спектра димера. Этим объясняется гипохромный эффект, который наблюдается в видимой области спектра поглощения димера Акридинового оранжевого.

Так как низкоэнергетическое возбуждение димера $\psi_0 \rightarrow \psi_-$ запрещено или очень мало, возбужденное состояние ψ_- имеет, соответственно, большее время жизни [уравнение (12)]. В соответствии с этим димер в флуоресцентном состоянии, т. е. низшем энергетическом возбужденном состоянии ψ_- , испытывает столкновения с молекулами тушителя и другие взаимодействия, приводящие к безызлучательной потере энергии возбуждения, в течение более длительного периода времени, чем соответствующее возбужденное состояние мономерного красителя. Таким образом, флуоресценция димера типа «сэндвич» сдвигается в сторону длинных волн и имеет слабую интенсивность (см. рис. 17). Это наблюдается в случае Акридинового оранжевого (см. рис. 15).

Противоположные эффекты имеют место в результате взаимодействий между молекулами красителя в димере типа «голова к хвосту» (см. рис. 18). Переход димера из основного состояния ψ_0 в более высокое энергетическое возбужденное состояние ψ_- в этом случае является запрещенным, так как моменты перехода в двух молекулах красителя противоположны, «голова к голове», и взаимно погашаются. При переходе димера на низший энергетический возбужденный уровень $\psi_0 \rightarrow \psi_+$ моменты перехода димера усиливают друг друга (см. рис. 18). Таким образом, поглощение красителя, образующего димер типа «голова к хвосту», сдвигается в длинноволновую область. Время жизни низшего возбужденного состояния ψ_+ димера «голова к хвосту» почти в два раза меньше, чем время жизни низшего возбужденного уровня соответствующего мономера. В результате этого димер менее подвержен процессам тушения и флуоресцирует с большей эффективностью.

В полимере псевдоизоцианина молекулы красителя не образуют строгий порядок типа «голова к хвосту», так как полимер оптически активен [83]. Однако заметный bathochromic сдвиг полосы поглощения полимера по сравнению с полосой поглощения мономерного красителя (см. рис. 16), а также отчетливая флуоресценция полимера, дают возможность предположить, что упорядоченность молекул красителя в псевдоизоцианиновом агрегате в большей степени приближается к типу «голова к хвосту» (см. рис. 18), чем к «сэндвичной» конфигурации (см. рис. 17).

Длинноволновая полоса поглощения полимера псевдоизоцианина имеет небольшую ширину (см. рис. 16). Это объясняется распределением энергии возбуждения между всеми $\sim 10^5$ молекулами агрегата. При поглощении света полимером изменение равновесной конфигурации ядер в любой отдельно взятой молекуле красителя исчезающе мало. Вследствие этого в процессе электронного

возбуждения исключается участие каких-либо колебательных движений. При температуре жидкого азота (80 К) большая часть молекул красителя в агрегате псевдоизоцианина находится на нулевом колебательном уровне основного электронного состояния и в таком случае полоса полимера имеет полуширину, равную всего лишь 2 нм (100 см^{-1}), так как почти вся интенсивность поглощения сосредоточена в 0—0 колебательной полосе [90] (см. рис. 7).

Совокупность молекул красителя типа «сендвич» и «голова к хвосту» является крайними формами молекулярной агрегации, и обычно диполи перехода двух молекул димера находятся в разных

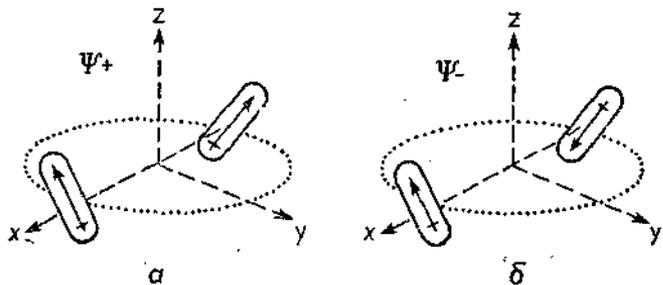


Рис. 19. Виды взаимодействия дипольных моментов возбуждения мономеров, совпадающих (а) и не совпадающих (б) по фазе, в димере с некопланарно расположенными хромофорами.

плоскостях. Молекулы красителей, образующие димеры и агрегаты при связывании в макромолекулы стремятся, в частности, расположиться в различных плоскостях друг к другу, так как конфигурация димера или агрегата определяется первоначально локализацией связывающих сторон на макромолекуле.

В случае обычного неплоского димера (рис. 19) электронные переходы из основного ψ_0 в оба возбужденных состояния ψ_+ и ψ_- являются разрешенными и димер вполне вероятно обладает оптической активностью. Оптически активные молекулы имеют различные показатели преломления и различные коэффициенты экстинкции для лево- и правоциркулярно поляризованного света. Круговое двулучепреломление вызывает вращение плоскости линейнополяризованного света оптическими изомерами [5]. В лево- и правоциркулярно поляризованном свете конец вектора электрического поля излучения описывает, соответственно, левую и правую спиральную кривую.

Если валентный электрон молекулы движется по спиральному пути при поглощении света, то две круговые компоненты излучения поглощаются в различной степени. Круговой дихроизм ($\epsilon_l - \epsilon_r$) имеет положительную величину, если электрон под действием поглощенного фотона перемещается по правой спирали, и отрица-

тельную, если он движется по левой. В оптически активной молекуле спиральное смещение заряда в данном электронном переходе является правым для одного оптического изомера и левым для его энантиомера. Таким образом, круговой дихроизм, связанный с соответствующей полосой поглощения, отражает абсолютную стереохимическую конфигурацию изомера [5].

Большинство молекул красителей обладает элементами симметрии второго порядка, например плоскостью симметрии, и, таким образом, оптически неактивны. Исключение составляют азокрасители, которые были синтезированы Адамсом и Бродом [91, 92] с целью изучения сродства двух энантиомеров к оптически активным волокнам, например шерсти, шелку или хлопку. В ранней работе [91] никаких данных в пользу преимущественного связывания одного энантиомера красителя по отношению к его антиподу не было получено. Однако впоследствии было найдено, что более простые диссимметричные молекулы, например *d*- и *l*-миндальные кислоты, различаются по своей адсорбции на шерсти [92].

В тех случаях, когда плоские молекулы красителя образуют димер или более сложный агрегат, в котором отдельные молекулы упорядочены, но не имеют центра плоскости или вращательно-поворотных осей, то такой агрегат в целом является диссимметричным и существует в двух стереохимически энантиомерных конфигурациях. Более простой случай представляет собой димер, содержащий две молекулы красителя с некопланарными дипольными моментами перехода (рис. 19). Результирующий переход димера $\psi_0 \rightarrow \psi_+$ (см. рис. 19, а) вызывает общее левоспиральное смещение заряда вдоль и вокруг оси z . Это приводит к отрицательному круговому дихроизму поглощения для конкретной абсолютной стереохимической конфигурации изображенного димера.

Другой переход димера $\psi_0 \rightarrow \psi_-$ (рис. 19, б) вызывает результирующее правоспиральное смещение заряда вдоль и вокруг оси y , приводящее к положительному круговому дихроизму поглощения для той же конфигурации димера. Если димер имеет энантиомерную конфигурацию, представляющую собой зеркальное изображение по отношению к рис. 19, то знаки кругового дихроизма полос меняются на обратные, хотя полосы расположены в той же области частот и имеют те же абсолютные значения. Две полосы кругового дихроизма идентифицируются по их относительным частотам поглощения [уравнение (39)] и, таким образом, конкретная стереохимическая конфигурация димера может быть определена из наблюдаемой оптической активности.

Молекулы красителей, закрепленные в оптически активных полимерах, обычно дают две полосы кругового дихроизма противоположных знаков, которые связаны с длинноволновым поглощением красителя (рис. 20). Для связывания красителя необходим оптически активный полимер, так как в рацемическом полимере краситель

дает при связывании рацемическую смесь, не обладающую оптической активностью.

Подобным же образом желатинообразный полимер, образованный псевдоизоцианином (IV; $M = CH$) и родственными красителями [82] содержит равное число лево- и правоспиральных агрегатов, если при этом отсутствует оптически активный анион или какая-нибудь другая диссимметричная система, которая благоприятствует образованию одной из двух спиральных конфигураций [83].

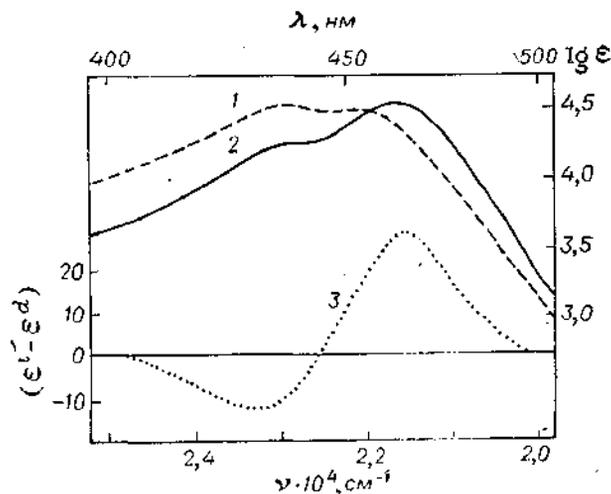


Рис. 20. Спектр поглощения водного раствора профлавина (3,6-диаминоакридина) при 10^{-5} M в чистом виде (1) и в присутствии ДНК (дезоксирибонуклеиновой кислоты) (2); круговой дихроизм комплекса красителя с полимером (3).

Круговой дихроизм псевдоизоцианинового полимера (см. рис. 16) более сложен, чем ожидаемый дихроизм простого диссимметричного димера (см. рис. 19), так как агрегат содержит большее число молекул красителя. Однако анализ кругового дихроизма свидетельствует о том, что псевдоизоцианиновый полимер, образованный в присутствии *l*-тарtrate имеет правоспиральную форму со средним радиусом спирали равным $4A^0$ и содержит восемь молекул красителя на один виток спирали [83]. С помощью кругового дихроизма и метода дихроизма в потоке изучались структуры растворимых полимерных комплексов красителей, например Акридинового оранжевого (XXIII), закрепленного на поли-*l*-глутаминовой кислоте [93] и на полинуклеотидах [94].

Использование плоско- и циркулярно поляризованного света для спектральных исследований красителей, особенно широко осу-

ществляемое в последние годы, существенно дополняет традиционные методы абсорбционной спектроскопии. Положение полосы поглощения, ее интенсивность и направление поляризации находят объяснение при квантовомеханических расчетах, которые в настоящее время позволяют выявить связь между цветом, молекулярной и электронной структурой цианиновых и родственных им основных и кислотных красителей. Азокрасители в этом плане пока недостаточно изучены, хотя светопоглощающие свойства хромофора азобензола и его простых производных получили хорошую теоретическую интерпретацию [8]. Связь между цветом и строением кубовых красителей ждет еще детального изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Beer, *Ann. Phys. Chem.*, **163**, 78 (1852). — 2. К. Венкатараман, *Химия синтетических красителей*, т. I, Госхимиздат, 1956, стр. 374. — 3. E. A. Braude, *J. Chem. Soc.*, 379 (1950). — 4. S. F. Mason, *Quart. Rev.*, **15**, 287 (1961). — 5. S. F. Mason, *Quart. Rev.*, **17**, 20 (1963). — 6. N. S. Bayliss, *Quart. Rev.*, **6**, 319 (1952). — 7. A. Maccoll, *Quart. Rev.*, **1**, 16 (1947). — 8. H. H. Jaffe, M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley, New York, 1962. — 9. J. N. Murrell, *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*, Methuen, London, 1963. — 10. M. Kasha, S. P. McGlynn, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **7**, 403 (1956).

11. M. Sporer E. Teller, *Rev. Mod. Phys.*, **13**, 75 (1941). — 12. E. J. Bowen, *Quart. Rev.*, **4**, 236 (1950). — 13. F. Dörr, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **5**, 478 (1966). — 14. А. С. Давыдов, *Теория молекулярных экситонов*, «Наука», М., 1968. — 15. D. S. McClure, *Electronic Spectra of Molecules and Ions in Crystals*, Academic Press, New York, 1959. — 16. H. C. Wolf, *Solid State Phys.*, **9**, 1 (1959). — 17. T. N. Misra, *Rev. Pure Appl. Chem.*, **15**, 39 (1965). — 18. D. P. Craig, S. H. Walmsley, *Excitons in Molecular Crystals*, Benjamin, New York, 1968. — 19. W. Hoppe, *Kolloid-Z.*, **109**, 27 (1944). — 20. L. E. Lyons, J. R. Walsh, J. W. White, *J. Chem. Soc.*, 167 (1960).

21. B. G. Anex, *Mol. Cryst.*, **1**, 1 (1966). — 22. W. W. Wendlandt, H. G. Hecht, *Reflectance Spectroscopy*, Wiley (Interscience), New York, 1966. — 23. L. J. Parkhurst, B. G. Anex, *J. Chem. Phys.*, **45**, 862 (1966). — 24. F. C. Adam, *J. Mol. Spectry*, **4**, 359 (1960). — 25. G. Scheibe, *Angew. Chem.*, **52**, 631 (1939). — 26. E. Sackmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3569 (1968). — 27. G. W. Gray, *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*, Academic Press, New York, 1962. — 28. W. Kuhn, H. Dührkopff, H. Martin, *Z. physik. Chem.*, **B45**, 121 (1939). — 29. H. Labhart, *Tetrahedron*, **19**, Suppl. 2, 223 (1963). — 30. G. Scheibe, *Z. Elektrochem.*, **47**, 73 (1941).

31. S. F. Mason, A. J. McCaffery, *Nature*, **204**, 468 (1964). — 32. C. Nagata, M. Kodama, Y. Tagashira, A. Imamura, *Biopolymers*, **4**, 409 (1966). — 33. A. Jablonsky, *Acta Phys. Polon.*, **3**, 421 (1934). — 34. G. Scheibe, J. Kern, F. Dörr, *Z. Elektrochem.*, **63**, 117 (1959). — 35. П. П. Феофилов, *Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов*, Физматгиз, М., 1959. — 36. A. Jablonsky, *Z. Physik.*, **96**, 236 (1935). — 37. C. K. Ingold, G. W. King, *J. Chem. Soc.*, 2702, 2704, 2708, 2725, 2745 (1953). — 38. J. C. D. Brand, *J. Chem. Soc.*, 858 (1956). — 39. G. W. Robinson, *Canad. J. Phys.*, **34**, 699 (1956). — 40. G. W. Robinson, V. E. DiGiorgio, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1678 (1959).

41. T. Förster, *Z. Elektrochem.*, **45**, 548 (1939); *Z. physik. Chem.*, **B47**, 245 (1940); **B48**, 12 (1941). — 42. L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **25**, 577 (1939). — 43. K. F. Herzfeld, *J. Chem. Phys.*, **10**, 508 (1942). — 44. A. L. Sklar, *J. Chem. Phys.*, **10**, 521 (1942). — 45. K. F. Herzfeld, A. L. Sklar, *Rev. Mod. Phys.*, **14**, 294 (1942). — 46. L. G. S. Brooker, A. C. Craig, D. W. Heseltine, P. W. Jenkins, L. L. Lincoln, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2443 (1965); *Color and Constitution*, part XIII; earlier parts; там же, **73**, 1087, 5332, 5350, (1951); **87**, 1869, 1875, 1889 (1945); **64**, 199 (1942); **63**, 3192, 3203, 3214 (1941); **62**, 1116 (1940). — 47. J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **25**, 80 (1956). — 48. E. G. McRae, *Spectrochim. Acta*, **12**, 192 (1958). — 49. S. P. McGlynn, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, **28**, 297 (1958). — 50. M. Klessinger, *Theoret. Chim. Acta*, **5**, 251 (1966).

51. S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 3812 (1960). — 52. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963). — 53. J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, Suppl. 129 (1965). — 54. E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4731 (1967). — 55. N. S. Bayliss, *J. Chem. Phys.*, **16**, 287 (1948). — 56. H. Kuhn, *Z. Elektrochem.*, **53**, 165 (1949); *Helv. Chim. Acta*, **31**, 1441 (1948); **32**, 2247 (1949); *J. Chem. Phys.*, **16**, 840 (1948); **17**, 1198 (1949). — 57. J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **17**, 484 (1949). — 58. W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1124 (1948); **17**, 1218 (1949). — 59. H. Kuhn, W. Huber, G. Handschig, H. Martin, F. Schäfer, F. Bär, *J. Chem. Phys.*, **32**, 467, 470 (1960). — 60. H. Kuhn, в кн.: *Optische Anregung Organischer Systeme. 2 Internationales Farbensymposium* (W. Foerst, ed.), Verlag Chemie, Weinheim, 1966, стр. 55.

61. E. Hückel, *Z. Physik*, **70**, 204 (1931); **76** 628 (1932); *Z. Elektrochem.*, **43**, 752 (1937). — 62. E. Star, *Ber.*, **69**, 607 (1936); Э. Клар, *Полициклические углеводороды*, Изд. «Химия», 1971. — 63. С. Ф. Мейсон, в кн. *Физические методы в химии гетероциклических соединений*, под ред. А. Р. Катрицкого, Изд. «Химия», Л., 1966, стр. 319. — 64. C. A. Coulson, G. S. Rushbrooke, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **36**, 193 (1940). — 65. C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.*, **A192**, 16 (1947). — 66. H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.*, **18**, 265 (1950). — 67. M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.*, 2329 (1950); 3532, 3544 (1952). — 68. D. A. Brown, M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.*, 2134 (1954). — 69. M. J. S. Dewar, *Chem. Soc. (London), Spec. Publ.* **4**, 64 (1956). — 70. C. A. Coulson, A. Streitwieser, Jr., *Dictionary of π -electron Calculations*, Pergamon Press, Oxford, 1965.

71. A. Streitwieser, Jr., J. I. Brauman, *Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations*, Pergamon Press, Oxford, 1965. — E. Heilbronner, P. A. Straub, *Hückel Molecular Orbitals*, Springer, Berlin, 1966. — 73. Э. Стрейтвизер, *Теория молекулярных орбит*, Изд. «Мир», М., 1965. — 74. G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 770 (1945). — 75. S. F. Mason, в кн.: *Steric Effects in Conjugated Systems* (G. W. Gray, ed.), Butterworth, London—Washington, D. C., 1958, стр. 52. — 76. S. E. Sheppard, *Proc. Roy. Soc.*, **A82**, 256 (1909); *Rev. Mod. Phys.*, **14**, 303 (1942). — 77. L. Michaelis, S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1212 (1945). — 78. E. Rabinowitch, L. F. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 69 (1941). — 79. F. London, *Z. physik. Chem.*, **B11**, 222 (1930). — 80. E. E. Jolley, *Nature*, **138**, 1009 (1936); **139**, 631 (1937).

81. G. Scheibe, *Angew. Chem.*, **50**, 212 (1937). — 82. G. Scheibe, в кн.: *Optische Anregung Organischer Systeme. 2 Internationales Farbensymposium* (W. Foerst, ed.), стр. 109. Verlag Chemie, Weinheim, 1966, стр. 109. — 83. S. F. Mason, *Proc. Chem. Soc.*, 119 (1964). — 84. L. Stryer, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1411 (1961). — 85. A. L. Stone, *Biopolymers*, **2**, 315 (1964). — 86. D. M. Neville, D. F. Bradley, *Biochim. Biophys. Acta*, **50**, 397 (1961). — 87. J. Franck, E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **6**, 861 (1938). — 88. E. G. McRae, M. Kasha, в кн.: *Physical Processes in Radiation Biology* (L. G. Augenstein,

R. Mason, B. Rosenberg, eds.), Academic Press, New York, 1964, стр. 23. — 89. T. Förster, в кн.: *Modern Quantum Chemistry. Istanbul Lectures* (O. Sinanoglu, ed.), Part III, Academic Press, New York, 1965, стр. 93. — 90. R. W. Matton, *J. Chem. Phys.*, **23**, 268 (1944).

91. R. Adams, W. R. Brode, *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 2032 (1924); **48**, 2193, 2202 (1926). — 92. W. R. Brode, *Chem. Soc. (London), Spec. Publ.* **4**, 1 (1956). — 93. R. E. Ballard, A. J. McCaffery, S. F. Mason, *Biopolymers*, **4**, 97 (1966). — 94. S. F. Mason, A. J. McCaffery, *Nature*, **204**, 468 (1964); B. J. Gardner, S. F. Mason, *Biopolymers*, **5**, 79 (1967). — 95. D. Holme, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *Chem. Ind.*, 928 (1956). — 96. G. Scheibe, J. Kern, F. Dörr, *Z. Elektrochem.*, **63**, 117 (1959); F. Dörr, J. Kotschy, H. Kausen, там же, **69**, 11 (1965). — 97. G. Scheibe, в кн.: *Optische Anregung Organischer Systeme. 2 Internationales Farbensymposium* (W. Foerst, ed.), Verlag Chemie, Weinheim, 1966, стр. 109. — 98. F. Sondheimer, D. A. Ben-Efraim, R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1675 (1961). — 99. S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 3812 (1960). — 100. E. G. McRae, *Spectrochim. Acta*, **12**, 192 (1958).

101. M. Klessinger, *Theoret. Chim. Acta*, **5**, 251 (1966). — 102. M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.*, 2329 (1950). — 103. S. Hunig, в кн.: *Optische Anregung Organischer Systeme. 2 Internationales Farbensymposium* (W. Foerst, ed.), Verlag Chemie, Weinheim, 1966, стр. 55. — 104. H. Kuhn, в кн.: *Optische Anregung Organischer Systeme. 2 Internationales Farbensymposium* (W. Foerst, ed.), Verlag Chemie, Weinheim, 1966, стр. 208. — 105. G. Märkl, F. Lieb, *Tetrahedron Lett.*, № 36, 3489 (1967). — 106. G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 770 (1945).

Глава XLVII

ДИАЗОТИРОВАНИЕ И АЗОСОЧЕТАНИЕ

Д. ж. М. Геддер

Университет святого Андрея,
Шотландия

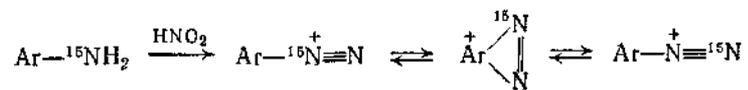
С момента опубликования первого тома этой серии в 1952 г. химия солей диазония получила развитие в трех основных направлениях. Первое связано с выяснением некоторых деталей сложной кинетики реакции диазотирования. Обсуждению этих результатов будет посвящена первая часть данной главы. Второе направление состоит в развитии метода «прямого введения диазониевой группы». Эту реакцию, которая в настоящее время достаточно изучена, лучше называть получением диазосоединений через нитрозопроизводные. Рассмотрению этого процесса посвящена вторая часть главы. Третье направление связано с детальным изучением механизма реакции азосочетания, которое привело к значительно большему пониманию химии этого процесса. Данные, полученные в этой области, внесли значительный вклад в общие представления о реакциях ароматического замещения в целом. Этим успехам посвящена заключительная часть главы.

МЕХАНИЗМ ДИАЗОТИРОВАНИЯ

Предположение, что реакция диазотирования включает стадию *N*-нитрозирования амина, было впервые выдвинуто, по всей вероятности, Бамбергером [1]

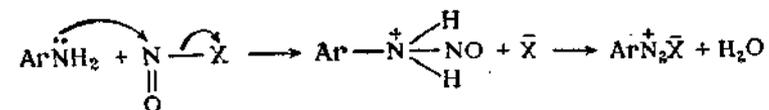


Этот механизм был подтвержден Клузиусом, который показал, что в обычных условиях реакция диазотирования азотистой кислотой H^{15}NO_2 приводит к образованию соли диазония, содержащей меченый атом азота в β -положении [2]. Значение этих данных в некоторой степени снижено результатами исследования Льюиса с сотрудниками, установившими, что в солях диазония может иметь место миграция атомов азота [3]:



Несмотря на это механизм Бамбергера в общем дает правильную картину. В частности, это подтверждается тем, что скорость *N*-нитрозирования *N*-метиланилина в 0,002—6,5 *M* хлорной кислоте изменяется симбатно скорости диазотирования. Для обеих реакций в указанном интервале кислотности трижды меняется механизм реакции, и в процессе участвуют два различных нитрозирующих агента. Подобие этих двух реакций дает убедительное доказательство того, что стадией, определяющей скорость диазотирования, является та же ступень, что и в процессе *N*-нитрозирования [4]. Это позволяет также считать, что реакция иона ариламмония с недиссоциированной азотистой кислотой (см. ссылки, т. I, стр. 254) весьма маловероятна.

Все известные реакции аминов с производными азотистой кислоты можно представить как процесс, в котором амин играет роль нуклеофила, передающего свою неподеленную пару электронов электрофильной частице, т. е.



Если такая схема правильна, то механизм диазотирования определяется не амином, а природой нитрозирующей частицы. Справедливость вышесказанного была подтверждена Ингольдом с сотрудниками.

Могут образоваться следующие производные азотистой кислоты ($\text{X}-\text{NO}$): азотистая кислота $\text{HO}-\text{N}=\text{O}$ ($\text{X}=\text{OH}$); азотистый ангидрид N_2O_3 ($\text{X}=\text{NO}_2$); нитрозилхлорид $\text{NOCl}[\text{N}=\text{Cl}(\text{Br})]$, а также катионы — нитрозоний-катион NO^+ и нитрозадий-ион H_2NO_2^+ . Все эти пять частиц, очевидно, принимают участие в реакции, хотя наиболее прямые доказательства этого могут быть получены только для четырех последних.

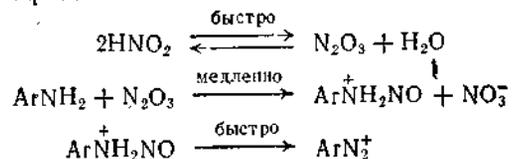
АЗОТИСТЫЙ АНГИДРИД КАК ДИАЗОТИРУЮЩИЙ АГЕНТ

Доказательство, что азотистый ангидрид (N_2O_3) является эффективным диазотирующим агентом в разбавленной азотистой кислоте, образующейся в водном растворе нитрита натрия при действии серной или хлорной кислот, впервые было получено Шмидом [5].

Он показал, что реакция в разбавленной серной кислоте описывается кинетическим уравнением третьего порядка:

$$v = \frac{k_1 [\text{ArNH}_2][\text{HNO}_2]^2}{K_2 [\text{H}_3\text{O}^+]} = k_1 [\text{ArNH}_2][\text{HNO}_2]^2$$

Такой же результат кинетического исследования был получен Ингольдом с сотрудниками, которые применяли разбавленную хлорную кислоту [6]. Объяснение этой кинетической зависимости было дано Гамметом [7]. Фактически второй порядок реакции по азотистой кислоте объясняется равновесием между азотистой кислотой и ее ангидридом:



Применяя очень разбавленную кислоту, Ингольд с сотрудниками обнаружили, что в этих условиях реакция протекает не по третьему, а по второму порядку:

$$v = k_1 [\text{HNO}_2]^2$$

Это соответствует условиям, при которых основание амина, присутствующее в реакционной смеси в достаточном избытке, реагирует с азотистым ангидридом по мере образования последнего. Другими словами, образование нитрозирующей частицы может стать в присутствии избытка амина лимитирующей стадией процесса, несмотря на то, что она является более быстрой по сравнению с реакцией *N*-нитрозирования [6, 8]. В этих условиях скорость диазотирования не зависит от концентрации и природы амина, при условии, что pK_a амина больше 4. Кинетическое уравнение второго порядка процесса диазотирования было впервые получено Ганчем и Шюманом [9], которые ошибочно предположили, что реакция имеет первый порядок по каждому реагенту. Правильная интерпретация полученных данных была дана только Хьюзом и Ридлом.

В дальнейшем образование азотистого ангидрида было подтверждено изучением изотопного обмена ^{18}O между азотистой кислотой и водой [10]. При очень низких кислотностях и высоких концентрациях нитрит-иона реакция обмена подчиняется кинетическому уравнению второго порядка по азотистой кислоте. Впоследствии было показано, что скорости диазотирования и кислородного обмена в идентичных условиях почти одинаковы [11]. Эти наблюдения вместе взятые надежно доказывают, что нитрозирующей частицей является азотистый ангидрид.

Из прямолинейной зависимости логарифма констант скорости третьего порядка реакции диазотирования анилина, *n*-анилидина, *n*-хлоранилина и соли *n*-аминофенилтриметиламмония от σ -констант Гаммета [12] можно рассчитать по наклону прямой значение ρ , которое равно $-1,6$ [13]. Отрицательное значение ρ означает, что реакция облегчается повышением электронной плотности на реак-

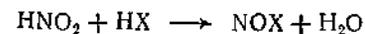
ционном центре, т. е. атоме азота аминогруппы. Это подтверждает тот факт, что реакция включает нуклеофильную атаку нитрозирующего агента амином.

СМЕШАННЫЕ АНГИДРИДЫ АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ КАК АГЕНТЫ ДИАЗОТИРОВАНИЯ

Если две молекулы азотистой кислоты могут реагировать с образованием азотистого ангидрида и воды, вполне вероятно, что



азотистая кислота будет реагировать и с другими кислотами, давая смешанные ангидриды. Если другая кислота является очень сильной

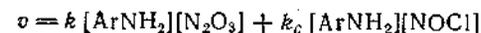


то образование ковалентного несимметричного ангидрида маловероятно (если бы он и образовался, то ионизировался по схеме $\text{NOX} \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{X}^-$). Таким образом, ковалентные несимметричные ангидриды, образующиеся с хлорной и серной кислотами, вряд ли вносят ощутимый вклад как нитрозирующие агенты. Однако взаимодействие со слабыми кислотами с образованием несимметричных ангидридов вполне вероятно и в связи с этим необходимо учитывать возможность, что такие несимметричные ангидриды являются эффективными нитрозирующими частицами.

Веское доказательство в пользу участия несимметричных ангидридов в реакциях диазотирования и в этом случае вытекает из кинетических данных. Первый решающий эксперимент был осуществлен Шмидом. Он обнаружил, что хлорид-ионы оказывают каталитическое действие при проведении диазотирования в солянокислой среде. Гаммет представил уравнение скорости этой реакции в виде

$$v = \frac{k [\text{ArNH}_2][\text{HNO}_2]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + k_c [\text{ArNH}_2][\text{HNO}_2][\text{Cl}^-]$$

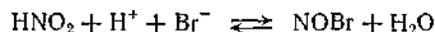
и тем самым дал точное объяснение каталитического эффекта иона хлора. Он предположил, что хлорид-ионы реагируют с азотистой кислотой



с образованием нитрозилхлорида, который и является вторым нитрозирующим агентом. Хьюз и Ридд пытались выявить стадию образования нитрозирующей частицы, как они делали в случае азотистого ангидрида [14]. Для ионов хлора этого им сделать не удалось, однако использование бромид-ионов превратило неорганическую реакцию в лимитирующую стадию процесса, т. е.:

$$v_{\text{катализа Br}^-} = k_c [\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]$$

Это явление объясняется сравнительно медленным образованием нитрозилбромидов:



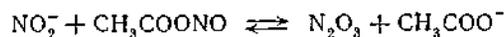
Константы равновесия указанных реакций известны, и Шмид с сотрудниками, используя эти данные, смогли вычислить значения констант скорости стадии нитрозирования [15]:

$$v = k [\text{ArNH}_2][\text{NOX}]$$

Хьюз и Ридд обнаружили, что ацетатные и фталатные буферы также оказывают слабый каталитический эффект [7]. По всей вероятности, это объясняется образованием молекул несимметричного ангидрида (например, CH_3COONO). Однако зависимость скорости катализа от концентрации азотистой кислоты является квадратичной, т. е.:

$$v_{\text{катализа}} \text{CH}_3\text{COO}^- = k'_c [\text{HNO}_2]^2 [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

В связи с этим Ингольд с сотрудниками сделали вывод, что нитрозилацетат катализирует образование азотистого ангидрида, а не непосредственно стадию нитрозирования амина [16]:



В начале этого параграфа уже указывалось, что возможность образования несимметричных ангидридов из азотистой кислоты и сильных кислот, таких, как серная и хлорная, маловероятна. Тем не менее в литературе высказывалось предположение об образовании таких частиц [17], хотя доказательства участия их в диазотировании весьма сомнительны [18] и, по всей вероятности, должны быть опровергнуты.

ДИАЗОТИРОВАНИЕ ИОНОМ НИТРОЗАЦИДИЯ

Скорость диазотирования азотистым ангидридом должна достигать наибольшего значения при максимальной концентрации свободного амина в реакционной смеси. Повышение кислотности должно снижать скорость реакции благодаря уменьшению концентрации свободного основания. Фактически такое уменьшение скорости наблюдается при незначительном увеличении кислотности, но последующее добавление сильной кислоты приводит к повышению скорости диазотирования. Ингольдом с сотрудниками было установлено [19], что такой результат является следствием наложения добавочного механизма нитрозирования, описываемого следующим кинетическим уравнением:

$$v_{\text{кислотно-катализируемой реакции}} = k [\text{ArNH}_2][\text{HNO}_2][\text{H}^+]$$

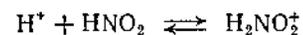
Это явление можно объяснить тем, что в реакции участвует нитрозацидий-ион (H_2NO_2^+) или медленно образующийся из него нитрозоний-ион:



Ингольд и сотрудники считают, что кислотнокатализируемая реакция протекает с участием нитрозацидий-иона, а не нитрозоний-иона [16], так как скорость обмена ^{18}O совпадает со скоростью образования азотистого ангидрида в тех же условиях. С другой стороны, отсутствуют какие-либо доказательства добавочного обменного механизма, подтверждающие образование нитрозоний-иона. Можно думать, что нитрозацидий-ион является менее избирательным агентом по сравнению с азотистым ангидридом, так как скорости диазотирования слабоосновных аминов мало отличаются друг от друга [20].

ДИАЗОТИРОВАНИЕ В СИЛЬНОКИСЛОЙ СРЕДЕ

Слабоосновные амины, такие, как *n*-нитроанилин и 2,4-динитроанилин, обычно диазотируют в довольно сильноокислой среде. Чаллис, Ланкворси и Ридд пытались найти различие между диазотированием нитрозацидий-ионом и нитрозоний-ионом в умереннокислых средах путем изучения влияния кислотности на скорость реакции. В первом приближении скорость нитрозирования нитрозацидий-ионом должна быть пропорциональна кислотности Гаммета H_0 , в то время как скорость нитрозирования нитрозоний-ионом должна быть пропорциональна H_r ($H_0 = -\lg h_0$ и $H_r = -\lg h_r$):



$$v = k [\text{ArNH}_2][\text{HNO}_2] h_0$$

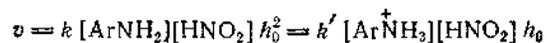


$$v = k' [\text{ArNH}_2][\text{HNO}_2] h_r$$

В действительности система оказалась значительно сложнее, чем приведенные выше простые уравнения. Так как эти реакции не могут изучаться в разбавленных растворах, солевые эффекты играют большую роль. Все же авторы пришли к заключению, что даже при этих кислотностях основным реагентом является еще нитрозацидий-ион [21].

В сильноокислых растворах возникают дополнительные осложнения и по мере повышения кислотности должна также учитываться возможность нитрозирования иона ариламмония (ArNH_3^+). Существуют различные мнения по поводу интерпретации кинетических результатов, полученных в этой области. Шмид и сотрудники [17,

22] дают сложное уравнение скорости, которое предполагает участие ковалентного нитрозилперхлората. Это весьма маловероятно. С другой стороны, объяснение Ридда с сотрудниками [23], исходящее из возможности нитрозирования иона ариламмония, еще менее убедительно. Вместе с тем, Чаллис и Ридд приводят доказательство в пользу реакции, катализируемой сильными кислотами, кинетическое уравнение которой имеет второй порядок по H_0 . Правильная интерпретация таких реакций



протекающих в концентрированных растворах, неизбежно связана с трудностями. Концепция Ридда и сотрудников о нитрозировании ионов анилина заслуживает внимания, и в ожидании дальнейших результатов мы должны рассматривать это как еще один из возможных механизмов.

Вопрос о том, является ли нитрозирующим агентом в растворах указанной кислотности ион нитрозаидия или нитрозоний-ион, в некоторой степени представляет академический интерес: ион нитрозония должен сольватироваться и при этом не обязательно молекулами воды.

В т. I [24] упоминается диазотирование 2,4,6-тринитроанилина и других очень слабых оснований нитрозилсерной кислотой в растворе ледяной уксусной кислоты. Почти нет сомнения, что в таких смесях серной и уксусной кислот эффективным нитрозирующим агентом является нитрозоний-ион. Однако никаких кинетических исследований в этой области не проводилось, и интерпретация любой такой работы может быть чрезвычайно трудна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диазотирование включает первоначальную стадию *N*-нитрозирования амина. Существует ряд производных азотистой кислоты, которые могут выступать в качестве нитрозирующих частиц. Этот ряд включает N_2O_3 , NOX ($X = Cl, Br, I$), $H_2NO_2^+$ и NO^+ . В разбавленных растворах главным нитрозирующим агентом является азотистый ангидрид. Ионы галогенов могут оказывать значительное каталитическое действие благодаря образованию соответствующих галогенангидридов азотистой кислоты. В более кислой среде основным нитрозирующим агентом является ион нитрозаидия. В сильноокислой среде, когда отсутствует свободное основание амина, значительный вклад может оказывать нитрозирование ионом ариламмония. В неводной среде при высоких значениях кислотности эффективным нитрозирующим агентом, вероятно, является нитрозоний-ион, однако никакого прямого доказательства в пользу этого еще не получено.

По механизмам диазотирования существует два очень полных обзора [11, 25], включающих обсуждение литературных данных вплоть до 1961 г.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ ЧЕРЕЗ НИТРОЗОПРОИЗВОДНЫЕ

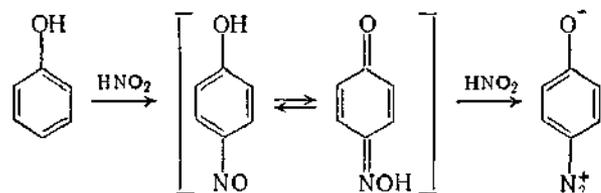
Ароматическое соединение обычно превращается в диазониевую соль в результате трехстадийного процесса, включающего нитрование, восстановление нитросоединения в амин и последующее диазотирование. Однако еще в 1871 г. было известно, что диазониевые соли могут быть получены в результате одностадийного процесса при обработке фенолов азотистой кислотой [26]. За последующие 86 лет появились отдельные сообщения о реакции прямого образования солей диазония, которая обычно рассматривалась как нежелательный побочный процесс. В 1957 г. было начато детальное исследование процесса «прямого введения диазониевой группы в ароматическое ядро» [27]. Вскоре было установлено, что эта реакция может использоваться не только для фенолов, но и для других соединений. Условия проведения реакции для каждого класса соединений различны.

ФЕНОЛЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Первое сообщение о том, что диазониевые соли образуются в качестве побочных продуктов при получении нитрозофенолов (хинонмонооксимов), принадлежит Веселскому [26]. В дальнейшем эти результаты были развиты в небольших по объему, но глубоких по содержанию исследованиях Родионова и Матвеева [28], Морела и Сислея [29], а также в ряде кратких сообщений, в которых констатировалось образование диазониевых солей в качестве побочных продуктов [30—32]. Хотя одна из этих работ в общем ошибочна [31], во всех исследованиях был сделан вывод, что диазониевые соли могут быть получены при простой обработке фенолов избытком азотистой кислоты.

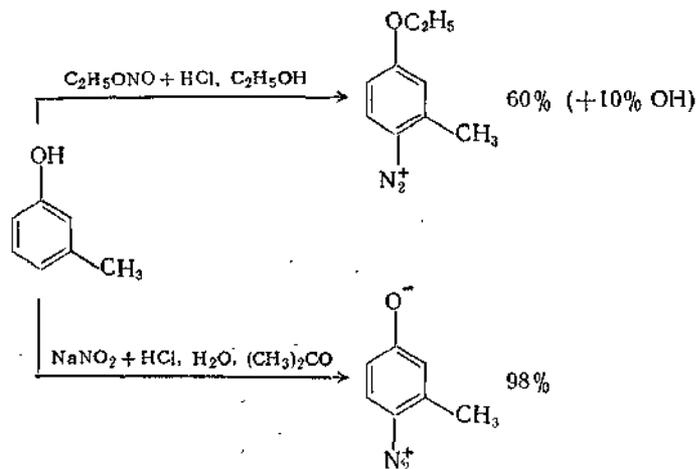
При изучении этой реакции фенолов вскоре было установлено, что в определенных условиях можно достигнуть почти количественного выхода диазониевых солей [33, 34]. Для простых фенолов очень высокие выходы солей диазония получены при использовании буферных растворов азотистой кислоты в водно-ацетоновой среде в присутствии большого избытка нитрита натрия (15-кратный избыток по отношению к фенолу, 10-кратный избыток по отношению к соляной кислоте). Вероятно, что основная роль избытка нитрита сводится к простому действию его в качестве буфера и, таким образом, к поддержанию относительно высокого рН ($pH = 3 \div 4$).

Так как реакция включает первоначальную стадию нитрозирования, положение диазогруппы в конечном продукте находится в соответствии с ожидаемой электрофильной атакой, т. е. в *п*-положении к оксигруппе, если она свободно, или, в противном случае, в *о*-положении к ней:



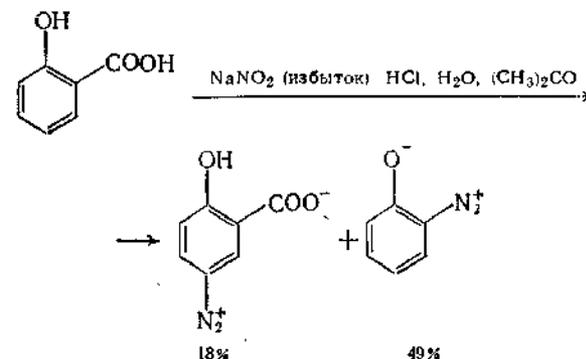
Реакция с α -нафтолом останавливается на стадии нитрозо-нафтола. Это несомненно является результатом стабилизации нитрозо-производного в виде таутомерного хинонмонооксида.

Если нитрозирование осуществляется в спиртовом растворе, а в качестве нитрозирующего агента используется этилнитрит, то образуется диазониевая соль соответствующего эфира фенола [34, 35]:



Обработка *м*-оксибензойной кислоты в аналогичных для других фенолов условиях приводит к образованию ожидаемой соли диазония с умеренным выходом. Такие же выходы наблюдаются для других фенолов, содержащих дезактивирующие группы. *п*-Оксибензойная кислота ведет себя иначе, чем салициловая кислота. Если первая превращается исключительно в *п*-оксифенилдиазоний, то

последняя дает смесь [36]:



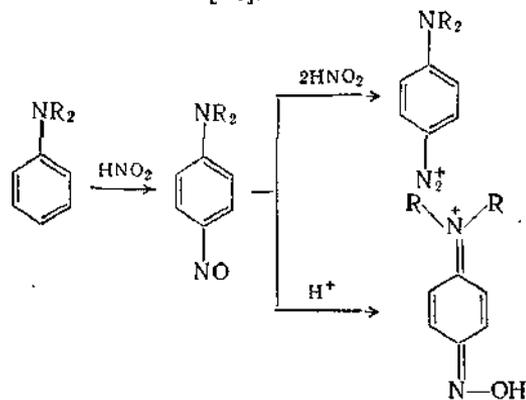
Нитрозирование салициловой кислоты явилось предметом ряда противоречивых публикаций. Так, в одном из ранних патентов опубликован способ получения 5-нитрозосалициловой кислоты путем прямого нитрозирования [37], на ошибочность которого указал еще Фридлендер [38]. Леснянский сообщал, что единственным продуктом нитрозирования является нитрозофенол, но пять лет спустя Гулинов утверждал, что он получил при нитрозировании 5-нитрозосалициловую кислоту [40]. В 1958 г. Генри, которому, очевидно, не удалось ознакомиться с соответствующей литературой, писал о декарбоксилировании [41]. Первое сообщение о том, что нитрозирование салициловой кислоты может привести к образованию диазониевой соли, было сделано Немодруком [42, 43].

Декарбоксилирование оксипроизводных ароматических кислот при обработке электрофильными агентами в разбавленном водном растворе хорошо известно. Например, *п*-оксибензойная кислота подвергается декарбоксилированию при сочетании с солями диазония [44]. Таким образом, реакция нитрозирования в этом смысле не представляет исключения. Осложнения в случае салициловой кислоты вызываются главным образом тем, что промежуточно образующееся *о*-оксинитрозосоединение может улавливаться переходными металлами. Этим могут объясняться получаемые иногда высокие выходы нитрозопродуктов [43].

ТРЕТИЧНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

N,N-Диметиланилин может быть превращен в 4-нитрозопроизводное почти с количественным выходом в сильноокислой среде. Однако в буферном растворе основным продуктом реакции является соль диазония [27, 33, 45]. Первое сообщение о возможности

непосредственного превращения третичных аминов в соли диазония было сделано в патенте [46]:



Однако при использовании описанного в нем метода образуются лишь следы соли диазония. Роль кислотности среды была установлена значительно позже [33]. В рассматриваемых реакциях образуется большее количество побочных продуктов, чем в соответствующих процессах нитрозирования фенолов, а выходы диазосоединений, приводимые в литературе, несколько ниже (например, для *N,N*-диалкиланилинов выход составляет ~55%). Эта реакция до сих пор детально не исследовалась. Попытка ее использования для одностадийного синтеза фторборатов арилдиазония из третичных аминов показала, что этот способ не имеет преимуществ перед обычно используемым трехстадийным [47]. Вероятно, если бы эта реакция нашла практическое применение, условиям ее проведения было бы уделено значительно большее внимание.

Сообщая о перегруппировке *N*-нитрозо-*N*-алкиламинов в *n*-нитрозо-*N*-алкиламины (реакция Фишера—Хепла), Фишер впервые предположил, что незначительное количество диазониевой соли образуется в результате взаимодействия *C*-нитрозосоединений с азотистой кислотой, присутствующей в реакционной смеси [48]. Добавление избытка азотистой кислоты делает возможным использование этой перегруппировки в качестве метода синтеза *n*-(*N*-алкил-*N*-нитрозоамино)фенилдиазониевых солей [49].

ПОЛИАЛКИЛБЕНЗОЛЫ И ЭФИРЫ ФЕНОЛОВ

Вполне очевидно, что нитрозирующими агентами в процессе превращения фенолов и третичных ароматических аминов в соли диазония в растворах азотистой кислоты являются азотистый ангидрид (N_2O_3) или хлористый нитрозил ($NOCl$) (см. стр. 1870). Как правило, эти реагенты имеют недостаточную реакционную способность, чтобы осуществить процесс *C*-нитрозирования ароматических угле-

водородов и даже эфиров фенолов. Полиалкокисбензолы более реакционноспособны, и вследствие этого диметилловый эфир резорцина и триметилловый эфир флороглюцина способны превращаться в соли диазония с умеренным выходом (~50%) при обработке буферным раствором азотистой кислоты в водно-ацетоновой среде [50]. С анизолом эта реакция не идет. Однако анизол можно нитрозировать и затем превратить в соль *n*-метоксифенилдиазония в более кислой среде. Показано, что эта реакция протекает при использовании раствора этилнитрита в ангидриде трифторуксусной кислоты [51].

Было сделано предположение, что в таких растворах активным агентом является ион нитрозония. Если это так, то эффективным агентом должна была бы быть и нитрозилсерная кислота ($NO^+HSO_4^-$). Растворы нитрозилсерной кислоты в серной кислоте, полученные простым растворением нитрита натрия в серной кислоте оказались пригодными для получения низких выходов диазониевых солей из эфиров фенола и алкилбензолов, однако продукты реакции были загрязнены нитросоединениями. Более чистые соли диазония и значительно лучшие выходы были получены из более реакционноспособных ароматических соединений при использовании нитрозилсерной кислоты в среде нитробензола. Таким путем была получена соль *симм*-триметилфенилдиазония с выходом 78%, в то время как менее реакционные соединения, такие, как толуол, давали лишь следы диазопроизводного [33].

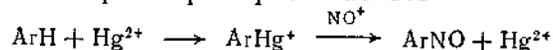
Можно было ожидать, что эффективны будут также и другие соли нитрозония. Это было показано на примере соли строения $NO^+BF_3NO_2^-$, полученной из N_2O_4 и BF_3 [52]. Хлористый нитрозил и хлористый алюминий, вопреки ожиданию, не пригодны. Однако это, по всей вероятности, объясняется дальнейшим превращением нитрозосоединения, а не тем, что такая смесь неспособна выступать в качестве нитрозирующего агента [50].

АРОМАТИЧЕСКИЕ СУЛЬФОКИСЛОТЫ, КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

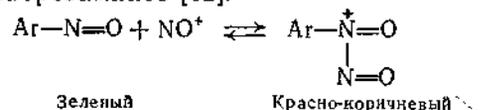
Нитрозоний-ион недостаточно активен, чтобы атаковать молекулу бензола при обычной температуре. В связи с этим кажется маловероятной возможность использования метода превращения нитрозогруппы в диазониевую для неактивированных ароматических соединений. Однако такие соединения можно меркурировать и при последующей обработке азотистым ангидридом [53] или хлористым нитрозилом [54—56] получить нитрозосоединения и соли диазония. Было установлено, что меркурирование с последующим нитрозированием и образованием диазониевой соли сопровождается процессом так называемого оксинитрования [57, 58]. Так, уже в старом патенте [59] отмечается получение солей диазония, по-видимому,

идущее по этой схеме, хотя основной реакцией является процесс оксинитрования.

Практически каталитическое количество сульфата ртути, добавленное к раствору нитрита натрия в избытке нитрозилсерной кислоты, позволяет ввести диазогруппу в арилсульфонокислоты, нитросоединения и т. д. [60]. При этом в некоторых случаях соли диазония получают с хорошими выходами (например, 75% для *n*-нитроанизола). Каталитическая роль ртути ясна, но на первый взгляд кажется неожиданным, что нитрозопроизводные выдерживают нагревание в растворе серной кислоты:



Успех таких реакций, осуществляемых при 70 °С, вероятно, объясняется образованием комплексов между нитрозоарилпроизводными и ионами нитрозония [61]. Аналогичные комплексы были предложены для нитрозаминов [62]:

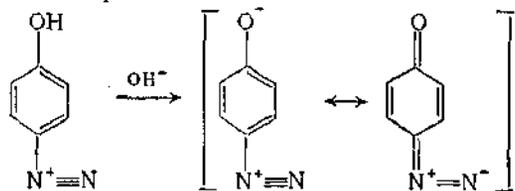


Эти комплексы довольно устойчивы в крепкой серной кислоте и превращаются в соли диазония лишь при выливании реакционной смеси в воду. Если реакционную массу вылить в водный раствор сульфаминовой кислоты, то образуется нитрозосоединение, выход которого несколько выше, чем выход диазониевой соли, образующейся при выливании реакционной смеси в воду [61].

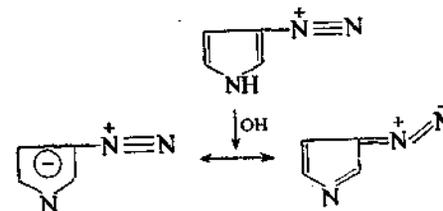
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Диазопирролы

Обычно отмечают сходство химических свойств пирролов и фенолов. Образование диазониевых солей, содержащих оксигруппу, путем обработки буферным раствором азотистой кислоты в водно-ацетоновой среде описано выше. Если аналогия верна, то обработка пирролов в той же среде должна привести к образованию солей пирролдиазония. В большинстве случаев это действительно имеет место [63,64]. Однако это сходство распространяется и дальше. Диазониевые соли, содержащие оксигруппу, превращаются в щелочной среде в хинондиазиды:



Точно таким же образом диазониевые соли пиррольного ряда переходят в «диазопирролы». Диазопирролы являются чрезвычайно устойчивыми соединениями, которые могут иметь применение в фотокопировальной технике, в литографии [65] или в диазотипии [66]. 3-Диазопирролы могут быть получены дазотированием соответствующего амина, но в связи с неустойчивостью аминопирролов, несомненно, в большинстве случаев удобнее метод превращения нитрозогруппы в диазониевую:



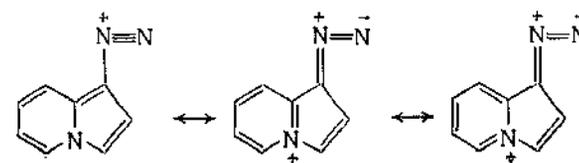
2-Аминопирролы весьма нестабильны и вообще не могут быть превращены в диазониевые соли, но 2-дiazопирролы можно получить методом превращения нитрозогруппы [67]. С другой стороны, 3-дiazоиндолы, которые могут быть получены из 3-аминоиндолов, нельзя синтезировать через нитрозопроизводные, вероятно, вследствие того, что нитрозоиндолы существуют в оксимной форме [68].

Химические свойства пиррола очень схожи с химическими свойствами пиррола, и 3(5)-дiazопирролы были получены непосредственно из соответствующего гетероциклического производного в результате одностадийного процесса превращения нитрозогруппы в диазониевую [69, 70].

Диазопирролы по своим свойствам очень схожи с диазопирролами, хотя, как и следует ожидать, значительно более основны.

Соли диазония индолизина и родственных соединений

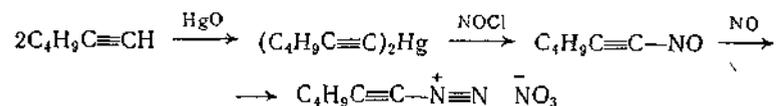
На основании современных взглядов можно предположить, что диазопроизводные индолизина будут особенно стабильными, но в литературе отсутствуют какие-либо данные об успешном дазотировании амининдолизинов, так как они неустойчивы на воздухе. Однако нитрозоиндолизинны известны, и их можно превратить в соответствующие соли диазония [71]:



1-Нитрозопроизводные довольно легко переходят в диазониевые соли, в то время как 3-нитрозоиндолизинны не реагируют с окисью азота. Аналогичным путем были синтезированы диазосоли пирролотназола.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ, СОДЕРЖАЩИХ ДИАЗОГРУППУ

В предыдущем разделе упоминалось использование метода превращения нитрозопроизводных в диазониевые соли в случае, когда соответствующие амины неустойчивы или труднодоступны. Аминопроизводные ацетиленового ряда вообще не существуют вследствие мгновенного таутомерного превращения в цианиды. Однако нитрат 1-гексиндиазония был получен путем обработки 1-нитрозогексина [72, 73] окисью азота [74]:

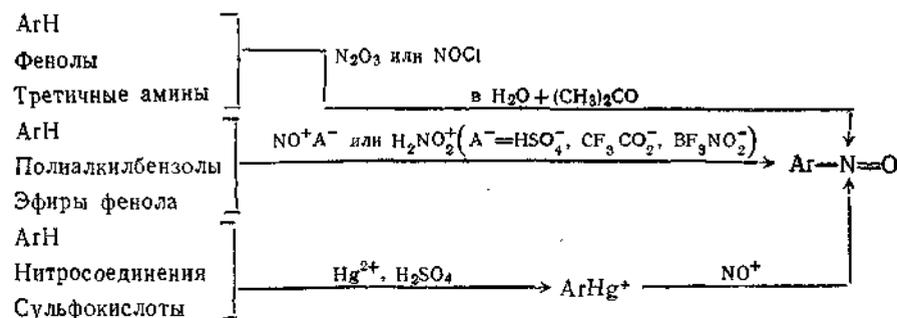


МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРОЗОПРОИЗВОДНЫХ В ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

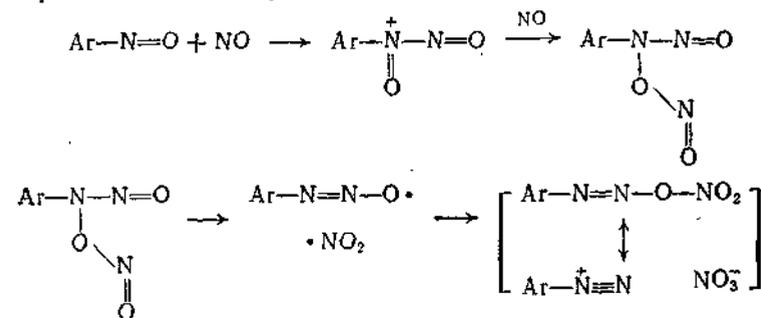
Несмотря на большое разнообразие используемых условий, мало сомнений в том, что во всех реакциях превращения ароматического соединения в соль диазония под действием азотистой кислоты, общим промежуточным продуктом является ароматическое нитрозосоединение [61].

Механизм процесса нитрозирования очень сильно зависит от условий проведения реакции. Из обзора по диазотированию (см. стр. 1870) можно предположить, что в разбавленном водном растворе азотистой кислоты основным нитрозирующим агентом является азотистый ангидрид (N_2O_3), а в присутствии ионов галогена — хлористый нитрозил (NOCl). Таким образом, реакции фенолов, третичных аминов и пирролов, вероятно, включают первоначальную стадию нитрозирования под действием одного из названных реагентов. Менее реакционноспособные соединения, такие, как полиалкилбензолы и эфиры фенола, вероятно, нитрозируются либо нитрозацидий-ионом (H_2NO_2^+), либо нитрозоний-ионом (NO^+). Первоначально образующееся нитрозосоединение реагирует с нитрозоний-ионом, давая глубоко окрашенные красно-коричневые комплексы, которые препятствуют разложению нитрозосоединений в сильноокислой среде.

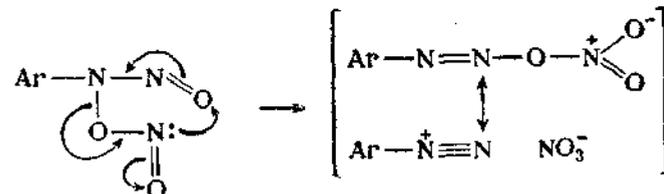
Разнообразие реакций можно иллюстрировать следующей схемой:



Было показано, что для превращения нитрозосоединения в нитрат диазония требуется либо два моля окиси азота [61], либо три моля нитрита в уксусной кислоте [32]. Течение этой реакции может быть представлено следующей схемой:



Образование конечного продукта может протекать и по внутримолекулярному механизму:



В растворе окись азота образуется из азотистого ангидрида. Этим можно объяснить кажущееся различие в стехиометрии.

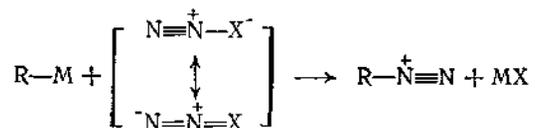
ЗНАЧЕНИЕ МЕТОДА В СИНТЕЗЕ КРАСИТЕЛЕЙ

Реакция превращения нитрозогруппы в соли диазония была открыта всего лишь на двадцать лет позже первого синтеза диазониевой соли Петером Гриссом. Несмотря на это, первая

попытка практически использовать этот метод была сделана лишь сто лет спустя после открытия Грисса. В течение восьмидесятилетнего периода в области техники нитрования, восстановления, диазотирования достигнуты большие успехи. Однако реакции превращения нитрозосоединений в диазопродукты, несмотря на то, что она включает только одну стадию вместо трех, до сих пор не отдается какого-либо предпочтения. По мнению автора, до настоящего времени не сделано ни одной попытки внедрения этого метода в производство красителей.* Обстоятельства, способные изменить это положение, состоят в открытии новых красителей, синтез которых труднодоступен, но которые могут быть легко получены через стадию превращения нитрозогруппы в диазониевую. Существование таких соединений наглядно видно на примере получения диазопирролов и диазопроизводных индолизина. Таким образом, в химии красителей реакция превращения нитрозогруппы в диазонию должна приниматься во внимание в тех случаях, когда обычные методы неприменимы или труднодоступны.

РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ДИАЗОГРУППЫ

Два метода получения солей диазония, которые рассматривались ранее, включают двухстадийное введение азота либо путем нитрования амина, либо посредством обработки нитрозосоединения окисью азота. В этом разделе рассматриваются реакции, включающие одновременное введение двух атомов азота. Такие процессы называются реакциями переноса диазогруппы:



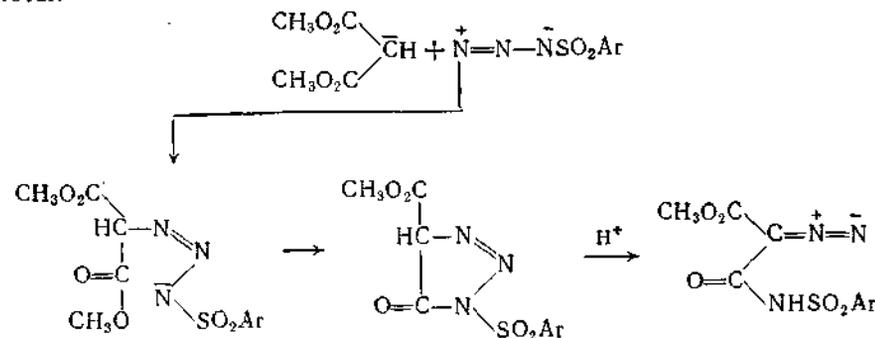
Наиболее важными переносчиками диазогруппы являются сульфонилазиды. Другим реагентом может быть закись азота.

АРИСУЛЬФОНИЛАЗИДЫ КАК ПЕРЕНОСЧИКИ ДИАЗОГРУППЫ

В 1926 г. в результате длительных исследований Курциус показал, что фенилсульфонилазид в присутствии основания способен сочетаться с метиловым эфиром малоновой кислоты [75]. При подкислении образующегося триазолона происходит расщепление

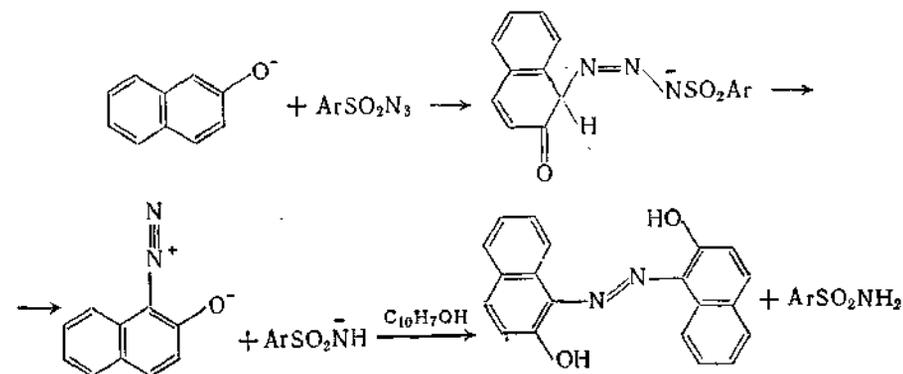
* В Советском Союзе эта реакция, разработанная В. М. Родионовым и В. К. Матвеевым, нашла промышленное применение уже двадцать лет назад. — *Прим. ред.*

гетерокольца с образованием амида метилдиазомалоновой кислоты:



В последнее время реакция *p*-толуолсульфонилазид с енолят-ионами довольно широко использовалась для получения алифатических диазосоединений [76].

Способность *p*-толуолсульфонилазид сочетаться с енолят-ионами позволила предположить, что это соединение будет также вступать в реакцию с фенолятными ионами. Действительно, *p*-толуолсульфонилазид легко реагирует с нафтолят-ионами, давая хинондиазиды, которые реагируют в щелочных условиях с избытком нафтолят-ионов, с образованием соответствующих красителей [77]:



Хинондиазид можно выделить, если реакцию проводить путем добавления нафтола к избытку сульфонилазид [78]. Но даже в этих условиях наблюдается образование небольшого количества симметричного азокрасителя. Проведение аналогичной реакции с α -нафтолом приводит к 2,1-хинондиазиду вместо ожидаемого 1,4-изомера. Вероятно, сульфонилазид реагирует в оба положения, но образующийся 1,4-хинондиазид очень быстро вступает в реакцию азосочетания с непрореагировавшим α -нафтолом. Вследствие этого единственным продуктом, выделенным из реакционной смеси,

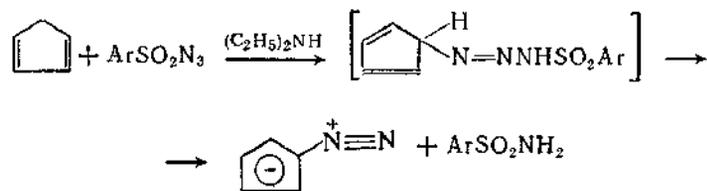
был менее реакционноспособный 2,1-изомер. В подтверждение этого показано, что основным азокрасителем является 4,4'-азо-нафтол, а не 2,2'-изомер, как предполагал Пельц.

Реакция проходит с резорцином и монометилowym эфиром резорцина, но фенолят-ионы реагируют с азидом *p*-толуолсульфокислоты с образованием фенол-*p*-толуолсульфоната и азида натрия. *o*-Крезол ведет себя аналогично [78]:

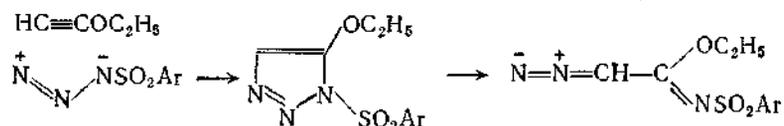


Пельц показал, что реакция применима не только к производным нафтола. Она проходит также с гетероциклическими соединениями, например пиразолонами [77]. В этой работе были выделены только симметричные азокрасители. С другой стороны, 3-аминоинденоны [79, 80] и тионафтенон-3 [81] реагируют с образованием хинондиазидов.

Реакция переноса диазогруппы азидами получила также большое применение в синтезе псевдоароматических солей типа бетана. Наиболее важным примером является диазоциклопентадиен. Первые исследователи получили циклопентадиенил-анион [82], используя фениллитий. Однако в более поздних работах было показано, что основность диэтиламина, используемого в качестве растворителя, вполне достаточна, чтобы способствовать сочетанию [83, 84]:

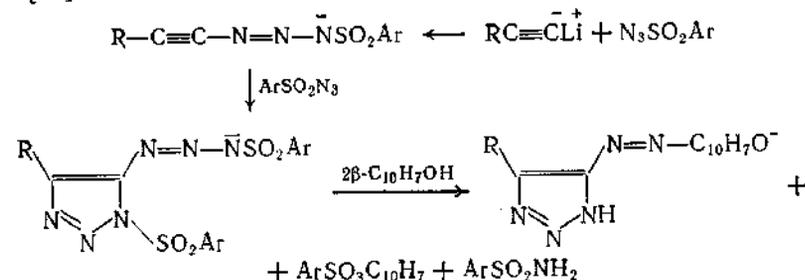


Арилсульфонилазиды присоединяются к тройным связям и с этоксиацетиленом образуют этил- α -диазо-*N*-арилсульфонилацетимидаты [85]:



Однако ацетиленид-анион реагирует с двумя молекулами арилсульфонилазида, образуя соль 1,2,3-триазолдiazония. Практически свободную соль diazonия выделить не удастся, но при добавлении

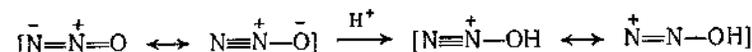
к реакционной смеси β -нафтола образуется ожидаемый азокраситель [86]:



Рассматриваемый перенос диазогруппы, вероятно, не находит широкого применения в производстве красителей, потому что он включает не только азид, но и его превращение в производное, которое может быть более электрофильно. Даже арилсульфонил-азиды способны атаковать лишь очень нуклеофильные центры, что ограничивает область их применения. Однако реакция важна для синтеза специфических diaзосоединений, и это направление будет, вероятно, развиваться в будущем.

ЗАКИСЬ АЗОТА В КАЧЕСТВЕ ПЕРЕНОСЧИКА ДИАЗОГРУППЫ

На первый взгляд закись азота кажется идеальным агентом в реакции diaзопереноса, особенно если она присоединит протон:



К сожалению, попытки автора обзора и других исследователей осуществить электрофильную атаку протонированной закисью азота до сих пор безуспешны. Все реакции, о которых сообщается в литературе, включают взаимодействия реакционноспособных карбанионов (т. е. очень сильных нуклеофилов) с нейтральной закисью азота. Трудность осуществления таких реакций заключается в том, что они приводят к солям diaзония (или, скорее всего, к diaзотатам), которые по мере образования будут вступать в реакцию азосочетания с присутствующими в реакционной смеси нуклеофильными агентами. Вследствие этого продуктами реакции являются азосоединения, а не соли diaзония. Впервые исследование реакции закиси азота с металлорганическими соединениями осуществлено Шленком и Бергманом в 1928 г. [87], а первое сообщение о реакции фениллития с закисью азота было сделано Мейером и Берингером в 1953 г. Мейер показал, что продуктами реакции являются фенол, бензидин, дифенил, азобензол, трифенилгидразин и гидразобензол [88]. Кроме этих продуктов Берингер обнаружил присутствие в реакционной смеси фенилдиазотата лития путем сочетания

водных вытяжек с резорцином [89]. Выход был очень низок, вероятно вследствие дальнейшей реакции диазотата с фениллитием. Мейер и Франк попытались объяснить образование различных продуктов, предполагая, что первичной реакцией является образование диазотата [90]:

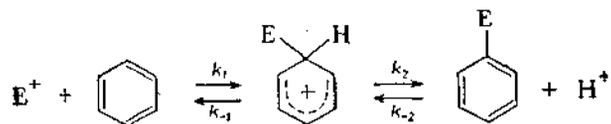


Эта реакция безусловно заслуживает дальнейшего изучения, хотя возможность ее использования для синтеза диазониевых солей невелика.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О РЕАКЦИИ АЗОСОЧЕТАНИЯ

Существуют различные взгляды на механизм реакции азосочетания солей диазония с ароматическими соединениями с образованием азопроизводных. Они обсуждаются в монографиях Саундерса [91] и Цоллингера [92]. Предположение о том, что реакция включает атаку катионом диазония, было высказано первоначально в работе Робинсона в 1917 г. [93], хотя его приписывают Бартлету [94] и Хаузеру [95], независимо установивших механизм реакции в 1941 г.

В т. I ХСК реакция сочетания рассматривалась как электрофильное замещение, аналогичное нитрованию, сульфированию и др. [96]:



E — электрофил, т.е. NO_2^+ и др.

В рамках этого механизма легко понять реакционную способность различных азосоставляющих.

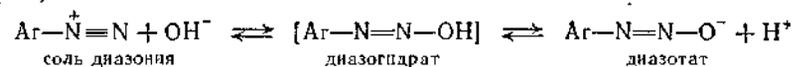
ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Рассмотрение азосочетания как типичной реакции электрофильного замещения делает понятным влияние заместителей в обоих реагирующих компонентах. Электроноакцепторные группы в солях диазония будут повышать их реакционную способность по сравнению с незамещенным фенилдиазонием. Подобным образом электронодонорные группы в феноле или третичном амине будут ускорять реакцию.

Количественную оценку эффекта заместителей в солях диазония дает уравнение Гаммета [97]. Цоллингер определил относитель-

ную скорость сочетания ряда мета- и пара-замещенных фенилдиазониевых солей с 2-нафтиламин-6-сульфокислотой [98]. Он получил хорошую линейную зависимость со значением реакционной константы $\rho = 4,26$, указывающую на то, что реакция подчиняется общим закономерностям, наблюдаемым при электрофильном замещении. Влияние заместителя в азосоставляющей обсуждается в т. I, и материал по этому вопросу обсужден в монографиях Цоллингера и Саундерса. Азосочетание представляет значительный интерес с позиций изучения влияния заместителей, так как оно часто может быть проведено в щелочной среде. Это одна из немногих реакций, в случае которой можно изучить взаимодействие катионов с органическими молекулами, несущими отрицательный заряд (т. е. фенолят-ионами).

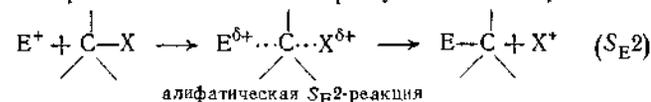
Влияние pH среды на азосочетание является сложным и изменяется при переходе от одной системы к другой. Обычные умеренно активные соли диазония быстро сочетаются с фенолят-ионами и очень медленно — с недиссоциированным фенолом. Вследствие этого общая скорость сочетания возрастает с повышением pH, хотя специфическая скорость взаимодействия соли диазония и фенолят-иона остается той же самой. Общая скорость реакции возрастает, так как увеличение щелочности ведет к повышению концентрации фенолят-иона. Можно ожидать, что при полной ионизации фенола дальнейшее повышение pH будет иметь незначительный эффект. В некоторых случаях это действительно наблюдалось. В других случаях дальнейшее увеличение pH приводит к быстрому уменьшению скорости сочетания. Это явление приписывают образованию диазотата (через промежуточный диазогидрат):



Хорошим примером этого является реакция диазотированной метаниловой кислоты с 2-нафтол-6-сульфокислотой [99].

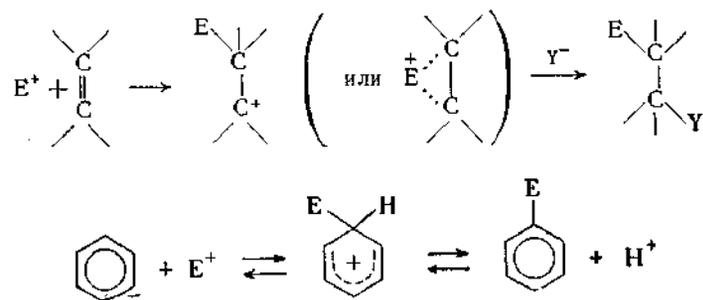
СОВРЕМЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ

Электрофильное ароматическое замещение в отличие от процессов, протекающих по $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму, не является замещением в подлинном смысле. Хотя часто эту реакцию классифицируют как $\text{S}_{\text{E}2}$, это не отражает действительности. На самом деле она скорее напоминает присоединение к олефину с элиминированием*:



* Развиваемые здесь взгляды на механизм реакции азосочетания несколько отличаются от общепринятых, см. например, Г. Цоллингер, *Chimia*, 22, 9 (1968). — Прим. ред.

Существенное различие между этими реакциями состоит в том, что в случае олефина промежуточно образующийся карбониевый ион стабилизируется путем присоединения аниона. В случае же так называемого электрофильного ароматического замещения промежуточный карбоний-ион теряет протон и таким образом регенерирует стабильное ароматическое кольцо:



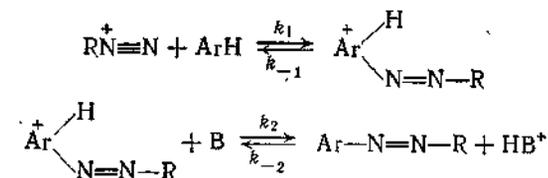
Происходит так называемое «электрофильное ароматическое замещение», в действительности «электрофильное присоединение с отщеплением».

Доказательство такого механизма ароматического присоединения с отщеплением частично основано на исследованиях азосочетания. Используемая техника включает обнаружение кинетического изотопного эффекта. За неимением места в данной главе не обсуждаются причины кинетического изотопного эффекта. Достаточно сказать, что если стадия, определяющая общую скорость реакции, включает расщепление связи между группой R и атомом A ($R-A \rightarrow R + A$), то реакция будет замедляться при замене A более тяжелым изотопом. Кинетический изотопный эффект зависит в значительной степени от различия масс двух изотопов и является наибольшим для водорода и трития. Отношение k^H/k^T при комнатной температуре равно приблизительно 15—30, в то время как отношение k^H/k^D при той же температуре равно 7.

Меландер обнаружил, что тритированные ароматические углеводороды бромруются и нитруются с той же скоростью, что и обычные протиевые производные [100]. Позднее были проведены аналогичные исследования, включающие главным образом реакцию нитрования [101, 102]. Полученные данные подтверждают, что так называемое электрофильное ароматическое замещение не является подлинным S_E2 -замещением, так как разрыв углерод-водородной связи не определяет скорость процесса.

Поллингер обнаружил, что в реакции сочетания 2-метокси-фенилдиазония с 1-нафтол-4-сульфонокислотой изотопного эффекта не наблюдается. В то же время азосочетание 4-хлорфенилдиазония и 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты дает почти теоретический макси-

мальный изотопный эффект. Эта же реакция сильнее катализируется основаниями [103]. Это может быть объяснено следующим:



Если пренебречь k_2 и применить принцип стационарного состояния (т. е. $d[ArHN_2R]/dt = 0$), то скорость образования азокрасителя будет выражена

$$\frac{d[ArN_2R]}{dt} = \frac{k_1(k_2/k_{-1})[B]}{1 + (k_2/k_{-1})[B]} [ArH][R-\overset{+}{N} \equiv N]$$

Если k_{-1} очень мало, то выражение упрощается и принимает вид:

$$\frac{d[ArN_2R]}{dt} \approx k_1[ArH][R-\overset{+}{N} \equiv N] \quad k_{-1} \ll k_2[B]$$

Этим уравнением описывается азосочетание между 2-метокси-фенилдиазонием и 1-нафтол-4-сульфонокислотой. Однако если $k_2[B] < k_{-1}$, то в предельном случае наблюдаемая скорость будет пропорциональна концентрации основания и k_2 . В этом случае будут наблюдаться основной катализ и большой изотопный эффект, именно то, что имеет место в реакции 4-хлорфенилдиазония с 2-нафтол-6,8-дисульфокислотой. Изменение трех параметров k_2 , k_{-1} и $[B]$ может привести к изменению величины катализа от максимального значения до нуля [104].

Небольшие изотопные эффекты были найдены для реакции сульфирования [105, 106] и некоторых реакций ароматического галогенирования [107, 108]. Объяснение в данных случаях, вероятно, такое же. Это сочетание изотопного эффекта и основного катализа может явиться основой проверки механизма присоединения с отщеплением в случае ароматического замещения.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Bamberger, Ber., 27, 1948 (1894). — 2. K. Clusius, M. Hoch, Helv. Chim. Acta, 33, 2122 (1950); K. Clusius, U. Lüthi, там же, 40, 445 (1957). — 3. I. M. Insole, E. S. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 85, 122 (1963); 86, 32, 34 (1964); E. S. Lewis, R. E. Holliday, J. Am. Chem. Soc., 88, 5043 (1966); но см. также A. K. Bose, I. Kugajevsky, там же, стр. 2325. — 4. E. Kalatzis, J. H. Ridd, J. Chem. Soc., B, 529 (1966). — 5. H. Schmid, Z. Elektrochem., 42, 579 (1936); H. Schmid, G. Muhr, Ber., 70B, 421 (1937). — 6. E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. H. Ridd, J. Chem. Soc., 58 и 65 (1958). — 7. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1940, стр. 294. — 8. E. D. Hughes, J. H. Ridd, J. Chem. Soc., 70 (1958). —

9. A. Hantzsch, M. Schumann, Ber., 32, 1691 (1899). — 10. C. A. Bunton, D. R. Llewellyn, G. Stedmann, J. Chem. Soc., 568 (1959).

11. J. H. Ridd, Quart. Rev., 15, 418 (1961). — 12. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1940, стр. 184. — 13. L. F. Lankworthy, J. Chem. Soc., 8116 (1959). — 14. E. D. Hughes, J. H. Ridd, J. Chem. Soc., 82 (1958). — 15. H. Schmid, E. Hallaba, Monatsh., 87, 560 (1956); H. Schmid, M. G. Forrad, там же, 88, 631 (1957); H. Schmid, C. Essler, там же, стр. 1110. — 16. E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. H. Ridd, J. Chem. Soc., 88 (1958). — 17. H. Schmid, C. Essler, Monatsh., 90, 222 (1959); 91, 484 (1960). — 18. B. C. Challis, J. H. Ridd, J. Chem. Soc., 5208 (1962). — 19. E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. H. Ridd, J. Chem. Soc., 77 (1958). — 20. L. F. Lankworthy, J. Chem. Soc., 3304 (1959).

21. B. C. Challis, L. F. Lankworthy, J. H. Ridd, J. Chem. Soc., 5203 (1962). — 22. H. Schmid, A. F. Sami, Monatsh., 86, 904 (1955). — 23. B. C. Challis, J. H. Ridd, J. Chem. Soc., 5208 (1962); E. C. R. de Fabrizio, E. Kalafzis, J. H. Ridd, J. Chem. Soc., B, 533 (1966). — 24. К. Венкатараман, Химия синтетических красителей, т. I, Госхимиздат, Л., 1956, стр. 253. — 25. H. Zollinger, Azo and Diazochemistry, Chapter 2, Wiley (Interscience), New York, 1961, стр. 24; Г. Цоллингер, Химия азокрасителей, гл. 3, Госхимиздат, Л., 1960, стр. 31. — 26. P. Weselsky, Ber., 4, 613 (1871); 8, 98 (1875). — 27. J. M. Tedder, Tetrahedron, 1, 270 (1957). — 28. W. Rodionov, W. Matweew, Ber., 57, 1711 (1924). — 29. A. Morel, P. Sisley, Bull. Soc. chim. France, 41, 1217 (1927). — 30. H. H. Hodgson, J. Chem. Soc., 1494 (1931); 866 (1932).

31. J. St. L. Philpot, P. A. Small, Biochem. J., 32, 534 (1938). — 32. A. Kraaijeveld, E. Havinga, Rec. trav. chim., 73, 537, 549 (1954). — 33. J. M. Tedder, J. Chem. Soc., 4003 (1957). — 34. J. M. Tedder, G. Theaker, J. Chem. Soc., 2573 (1958). — 35. J. M. Tedder, G. Theaker, Chem. Ind., 1485 (1957). — 36. J. M. Tedder, G. Theaker, J. Chem. Soc., 257 (1959). — 37. Герм. пат. 48491. — 38. Fr., 2, 221 (1891). — 39. W. Lésniański, Przemysł Chem., 6, 349 (1922); Chem. Zbl., VI, 496 (1923). — 40. В. Г. Гулинов, Ж. хим. пром., 4, 909 (1927).

41. R. A. Henry, J. Org. Chem., 23, 648 (1958). — 42. А. А. Немодрук, ЖОХ, 26, 3283 (1956). — 43. А. А. Немодрук, ЖОХ, 28, 1082 (1958). — 44. E. Grandmougin, H. Freimann, Ber., 40, 3453 (1907). — 45. H. P. Patel, J. M. Tedder, J. Chem. Soc., 4889 (1963). — 46. Пат. США 2178585. — 47. C. Sellers, H. Suschitzky, J. Chem. Soc., 6186 (1965). — 48. O. Fischer, E. Hepp, Ber., 19, 2991 (1886); 20, 2476 (1887). — 49. H. P. Patel, J. M. Tedder, J. Chem. Soc., 4894 (1963). — 50. J. M. Tedder, K. H. Todd, неопубл. работа, 1968.

51. E. J. Bourne, M. Stacey, J. C. Tatlow, J. M. Tedder, J. Chem. Soc., 1695 (1951). — 52. J. M. Tedder, J. Am. Chem. Soc., 79, 6090 (1959). — 53. E. Bamberger, Ber., 30, 506 (1897). — 54. E. Kunz, Ber., 31, 1528 (1898). — 55. L. I. Smith, F. L. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 57, 2460 (1935). — 56. А. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, ЖОХ, 9, 771 (1939). — 57. F. H. Westheimer, E. Segel, R. Schramm, J. Am. Chem. Soc., 69, 773 (1947). — 58. M. Carmack, M. M. Baizer, G. R. Handrick, L. W. Kessinger, E. H. Specht, J. Am. Chem. Soc., 69, 785 (1947). — 59. Bayer, англ. пат. 27373. — 60. J. M. Tedder, G. Theaker, J. Chem. Soc., 4008 (1957).

61. J. M. Tedder, G. Theaker, Tetrahedron, 5, 288 (1959). — 62. C. C. Addison, N. Hodge, J. C. Sheddon, Chem. Ind., 1338 (1953). — 63. J. M. Tedder, B. Webster, J. Chem. Soc., 3270 (1960). — 64. J. M. Tedder, Advan. Heterocyclic Chem., 5, 1 (1967). — 65. Англ. пат. 816382. — 66. Англ. пат. 977326, 988221. — 67. J. M. Tedder, B. Webster, J. Chem. Soc., 1638 (1962). —

68. H. P. Patel, J. M. Tedder, J. Chem. Soc., 4593 (1963). — 69. H. P. Patel, J. M. Tedder, B. Webster, Chem. Ind., 1163 (1961). — 70. H. P. Patel, J. M. Tedder, J. Chem. Soc., 4589 (1963).

71. J. M. Tedder, K. H. Todd, Chem. Comm., 424 (1967). — 72. E. Robson, J. M. Tedder, Proc. Chem. Soc., 13 (1963). — 73. E. Robson, J. M. Tedder, D. J. Woodcock, J. Chem. Soc., 1324 (1968). — 74. E. Robson, J. M. Tedder, Proc. Chem. Soc., 344 (1963). — 75. T. Curtius, W. Klavehn, J. Prakt. Chem., [2] 112, 65 (1926). — 76. M. Regitz, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 6, 733 (1967); см. также J. B. Hendrickson, W. A. Wolf, J. Org. Chem., 33, 3610 (1968). — 77. Бельг. пат. 562524. — 78. J. M. Tedder, B. Webster, J. Chem. Soc., 4417 (1960). — 79. M. Regitz, Tetrahedron Lett., 3287 (1965). — 80. M. Regitz, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 4, 710 (1965).

81. M. Regitz, Ber., 98, 36 (1965). — 82. W. von E. Doering, C. H. De Puu, J. Am. Chem. Soc., 75, 5955 (1953). — 83. F. Klages, K. Bott, Ber., 97, 735 (1964). — 84. T. Weil, M. Cars, J. Org. Chem., 28, 2472 (1963). — 85. P. Grümanger, P. V. Finzi, C. Scotti, Ber., 98, 623 (1965). — 86. E. Robson, J. M. Tedder, B. Webster, J. Chem. Soc., 1863 (1963). — 87. W. Schlenk, E. Bergmann, Lieb. Ann., 464, 1 (1928). — 88. R. Meier, Ber., 86, 1483 (1953). — 89. F. M. Beringer, J. A. Fau, S. Sands, J. Am. Chem. Soc., 75, 3984 (1953). — 90. R. Meier, W. Frank, Ber., 89, 2747 (1956).

91. K. H. Saunders, The Aromatic Diazo Compounds, 2nd ed., Arnold, London, 1949, стр. 230—235. — 92. H. Zollinger, Azo and Diazo-Chemistry, Wiley (Interscience), New York, 1961, стр. 221—283; Г. Цоллингер, Химия азокрасителей, Госхимиздат, Л., 1960, стр. 154. — 93. G. M. Robinson, R. Robinson, J. Chem. Soc., 963 (1917). — 94. R. Wiston, P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 63, 413 (1941). — 95. C. R. Hauser, D. S. Breslow, J. Am. Chem. Soc., 63, 418 (1941). — 96. К. Венкатараман, Химия синтетических красителей, Госхимиздат, Л., 1956, стр. 460 и др. — 97. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1940, стр. 186. — 98. H. Zollinger, Helv. Chim. Acta, 36, 1732 (1953). — 99. C. Wittwer, H. Zollinger, Helv. Chim. Acta, 37, 1954 (1954). — 100. L. Melander, Arkiv Kemi, 2, 211 (1951).

101. T. G. Bonner, F. Bowyer, G. Williams, J. Chem. Soc., 2650 (1953). — 102. W. M. Laver, W. E. Noland, J. Am. Chem. Soc., 75, 3689 (1953). — 103. H. Zollinger, Helv. Chim. Acta, 38, 1597 и 1617 (1955). — 104. R. Ernst, O. A. Stamm, H. Zollinger, Helv. Chim. Acta, 41, 2274 (1958). — 105. U. Berglund-Laiison, Arkiv Kemi, 10, 549 (1957). — 106. J. C. D. Brand, A. W. Jarvie, W. C. Homing, J. Chem. Soc., 3488 (1959). — 107. E. Grovenstein, D. C. Kilby, J. Am. Chem. Soc., 79, 2972 (1957). — 108. E. A. Shilov, F. M. Wernstein, Nature, 182, 1300 (1958).

Глава XLVIII

АЗОКРАСИТЕЛИ

К. В. Сид

Исследовательский центр отдела красителей фирмы ICI,
Манчестер, Англия

Данная глава состоит из двух основных разделов. В первом обсуждаются аспекты химии азосоединений, относящиеся к их использованию в качестве красителей. Здесь же рассматриваются отдельные успехи, достигнутые в этой уже давно разрабатываемой области, касающиеся методов синтеза, анализа и цветности. Второй раздел посвящен производству красителей, которые не рассматривались в других главах.

ХИМИЯ АЗОСОЕДИНЕНИЙ

СТРОЕНИЕ

Хорошо известно, что азобензол может существовать как в устойчивой *транс*-, так и в лабильной *цис*-форме [1]. В то время как *транс*-форма в твердом состоянии является почти плоской, в *цис*-изомере фенильные кольца повернуты вокруг C—N-связи под углом примерно 56° [2]. *цис*-Форма образуется при фотоизомеризации *транс*-формы, при этом квантовый выход зависит от длины волны облучающего света [3]. Отношение изомеров в равновесной смеси, полученной путем облучения светом определенной частоты, зависит от температуры [4]. *цис*-Форма переходит в *транс*-форму в результате обычного термического процесса и это превращение может катализироваться различными веществами электрокодонного или электроноакцепторного характера [5]. Взаимный переход *цис*- и *транс*-форм для некоторых азосоединений лежит в основе фотохромизма. Это явление, чаще наблюдаемое в других классах красителей, встречается также в ряду азокрасителей, особенно в случае простых дисперсных красителей.

Кроме самого азобензола, *цис*-форма которого была выделена в 1938 г., получены *цис*-изомеры других простейших замещенных азобензолов. Однако по мере усложнения структуры молекулы стерические факторы могут увеличивать стабильность *транс*-формы. Например, *цис*-2,2'- и *цис*-1,2'-азонафталины могут быть получены при облучении растворов соответствующих *транс*-изомеров ультра-

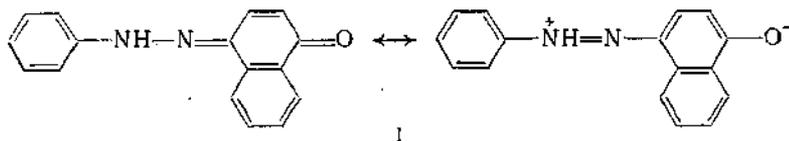
фиолетовым светом, выделены при низких температурах с помощью хроматографии на окиси алюминия и охарактеризованы спектрами поглощения. В то же время выделение *цис*-1,1'-азонафталина невозможно, хотя содержание *цис*-изомера в облучаемых растворах достигает 60% [6].

Введение оксигруппы в *о*- и *п*-положение к азогруппе приводит к возникновению оксиазо-хинонгидразонной таутомерии. Это явление на протяжении долгого времени составляло интересную область исследований. В настоящее время значительную ясность в природу такой таутомерии внесло широкое использование спектральных методов. Интересные результаты получены с помощью ультрафиолетовой и видимой спектроскопии, которые в данном случае являются наиболее пригодными методами исследования. Фактически, однако, спектроскопия широко использовалась и для изучения менее интересного вопроса — зависимости положения максимума поглощения от характера заместителей в молекуле азосоединения.

В случае смеси таутомеров в электронных спектрах поглощения наблюдаются полосы обеих форм, при этом их интенсивность изменяется при переходе от одного растворителя к другому. Наличие изобестической точки на кривых поглощения, полученных в различных растворителях, возможно, является наиболее наглядным доказательством таутомерии. Если присутствует только одна форма, то ее природу часто можно установить путем сравнения полученной кривой с кривыми поглощения *О*- и *N*-метильных производных. При исследовании азосоединений применялась также ИК-спектроскопия, хотя азопроизводные являются не вполне удачными объектами, вследствие симметрии азосвязи. Слабая интенсивность поглощения препятствует выявлению характеристической полосы валентного колебания N=N-связи. Кроме этого, положение характеристической полосы азогруппы непостоянно и она часто перекрывается колебаниями бензольного кольца. В общем случае можно отметить, что полоса азогруппы, по-видимому, находится в области $1410\text{—}1430\text{ см}^{-1}$ и имеет слабую интенсивность [7]. В связи с этим наиболее полезная информация, получаемая на основании данных ИК-спектроскопии, связана не с азогруппой, а с другими структурными элементами молекулы, например карбонильной группой, присутствие которой свидетельствует о наличии ожидаемой хинон-гидразонной формы. На примере ряда азобензолов и азонафталинов была исследована возможность применения Раман-спектроскопии, которая часто является более полезной, чем ИК-спектроскопия в силу симметричного характера таких связей, как азогруппа. Были сделаны некоторые выводы по интерпретации колебательных частот азогруппы, однако дальнейшего развития этого интересного направления исследований не последовало [8].

ЯМР-спектроскопия является наиболее важным методом исследования структурных факторов. В случае азосоединений он позволяет оценить экранирующий эффект азогруппы на орто- и перипротоны, а также диамагнитные свойства, обуславливаемые потерей ароматического характера при переходе к гидразонной форме. Данные ЯМР-спектроскопии служили подтверждением многих результатов, полученных в предварительных исследованиях с помощью других спектральных методов [9]. Указанный метод дает возможность количественной оценки соотношения таутомеров, присутствующих в смеси. Трудности применения ЯМР-спектроскопии связаны с недостаточной растворимостью исследуемых веществ, которая ограничивает проведение измерений в широкой серии растворителей. Кроме этого, большая скорость таутомерного перехода иногда не позволяет наблюдать различные формы. Ни одна из этих трудностей не должна казаться непреодолимой и, без сомнения, в будущем ЯМР-спектроскопия найдет широкое применение для изучения азосоединений.

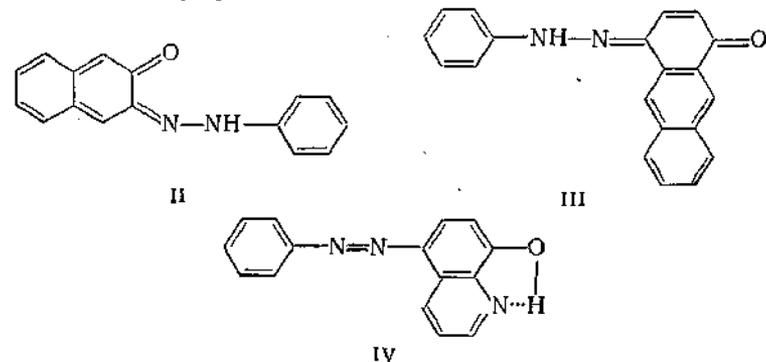
Описанные методы, а также изучение дипольных моментов [10] и магнитной восприимчивости [11], позволили для широкого ряда азосоединений ответить на вопрос, какая из таутомерных форм является преобладающей. Это зависит, конечно, от относительной устойчивости альтернативных форм. В случае фенилазонафтолов, которые составляют наиболее интересную группу, серия спектральных кривых, измеренных в различных растворителях, имеет изобестическую точку. Это, несомненно, свидетельствует о таутомерной природе 4-фенилазо-1-нафтола [12]. ИК-спектры подтверждают такую таутомерию как для твердого состояния, так и для растворов 1-фенилазо-2-нафтола, 2-фенилазо-1-нафтола и 4-фенилазо-1-нафтола и свидетельствуют в пользу представленной ниже структуры гидразонной формы [13]:



I

Полярные растворители и электроноакцепторные заместители в фенильном остатке смещают положение равновесия в сторону гидразонной формы. Предположения о том, что в случае 1-фенилазо-2-нафтолов нельзя провести различия между азо- и гидразонными формами и что подвижный протон в равной степени принадлежит как атому кислорода, так и азоту, были отвергнуты и, вероятно, с теоретической точки зрения, необоснованы. Взаимодействие между подвижным атомом и соседними с ним атомами кислорода и азота лучше всего описывается водородной связью, кривая потенциальной энергии которой имеет, по всей вероятности,

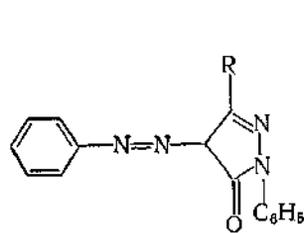
не один, а два минимума. Таутомерное равновесие, существующее в рассматриваемых фенилазонафтолах, становится возможным вследствие того, что общие энергии связей обеих форм сравнимы. Несмотря на потерю ароматичности в случае гидразонной формы, энергия этой структуры всего лишь на 2 ккал/моль выше энергии азоформы [14]. Обратная картина наблюдается в случае 2-фенилазо-3-нафтола [15], в хинонной форме (II) которого оба кольца нафталиновой части молекулы должны потерять ароматический характер. Вследствие этого, указанное соединение существует исключительно в азоформе. Те же рассуждения справедливы и для 2- и 4-оксиазобензола, 1-фенилазо-2- и 4-антрола, для которых одна из структур значительно более устойчива, чем другая. В этом случае таутомерия также не наблюдается. Первые два из названных соединений существуют только в азоформе, а другие два в гидразонной, например (III) [16]. Азоформа 5-арилазо-8-оксихинолинов стабилизирована водородной связью с гетероциклическим атомом азота, и в этом случае, несмотря на то, что таутомерия еще имеет место, основной формой является азоструктура (IV). В случае *N*-оксидов хинолинов благодаря более сильной водородной связи одна из таутомерных форм является преобладающей или единственной [17]:



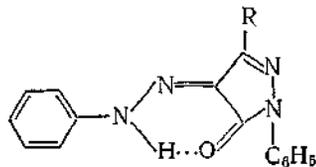
IV

Вопрос о 4-арилазо-5-пиразолонах до недавнего времени был неясен, строение этих соединений являлось предметом дискуссии. Хотя высказывалось предположение о таутомерии этих веществ [18], спектральные исследования свидетельствовали о существовании только одной формы. Присутствие в ИК-спектре рассматриваемых соединений характеристических полос карбонильной группы исключает азоформу, которая предполагалась в [19], и говорит в пользу одной из возможных хиноидных структур. Это можно ожидать, если принять во внимание меньшее значение энергии резонанса енольной формы в случае пиразолонового кольца по сравнению, например, с нафталиновым ядром. На основании ИК-спектров была предложена [20] структура (V); однако ей следует

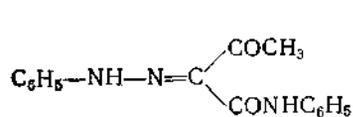
предпочтень лактам-гидразонную структуру (VI) с водородной связью, так как она хорошо согласуется с данными как ИК-, так и ЯМР-спектроскопии, которые подтверждают наличие сильно экранированного протона [21]. Аналогичная структура предложена для фенилазоацетанилидов, для которых на основании спектральных исследований была доказана форма (VII) [22]. 3-Метил-4-арилгидразоноизоксазолон-5 — продукт азосочетания диазотированного анилина с 3-метилизоксазолоном-5 существует в форме (VIII) [23]:



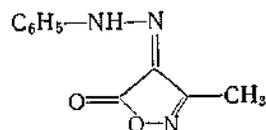
V



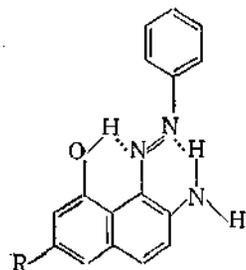
VI



VII



VIII



IX

Очень интересные данные о строении красителей, образующихся путем сочетания γ -кислоты в кислой среде, были получены при исследовании 1-фенилазо-2-амино-8-нафтола. Видимый спектр этого соединения не изменяет своего характера при переходе от кислого раствора к щелочному. Это указывает на то, что и амино- и оксигруппы образуют водородную связь с азогруппой (IX; R = H). Из спектральных данных следует, что энергия водородной связи, образованной оксигруппой в пери-положении, составляет

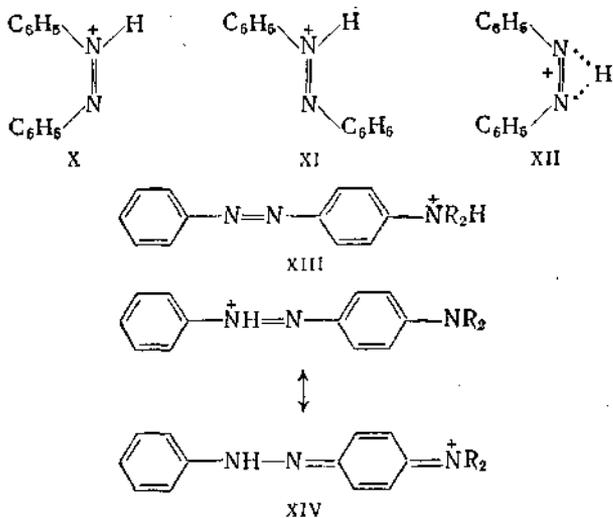
~7 ккал/моль. Из сравнения указанного соединения и 1-фенилазо-2-нафтиламина видно, что оксигруппа в пери-положении оказывает сильный батохромный эффект. В случае же 8-ацетокси-производного имеет место гипсохромный сдвиг. Водородная связь, образованная 8-оксигруппой и азосвязью, закрепляет молекулу в плоской азоконфигурации. Это приводит к усилению влияния заместителей в фенильном кольце [24]. Эти данные позволяют сделать вывод о наличии связи окси- и аминогруппы с азогруппой в красителях, полученных кислотным сочетанием γ -кислоты (IX; R = SO₃H). Такой тип связи в рассматриваемых красителях является причиной их большой устойчивости к свету, которая может достигать 6—7. Участие оксигруппы, находящейся в пери-положении, в водородной связи должно сильно затруднять дальнейшее щелочное сочетание такого моноазокрасителя. Однако оно полностью не исключено, как это считалось ранее, и может быть проведено в 2,5 н. едком натре с образованием дисазокрасителя [25]. С другой стороны, второе сочетание может быть достигнуто путем *O,N*-диацилирования продукта сочетания γ -кислоты в кислой среде. В качестве ацилирующего агента используют уксусный ангидрид в присутствии серной кислоты. *O*-Ацетильную группу удаляют щелочным гидролизом. В образующемся 1-арилазо-2-ацетиламино-8-нафтоле водородная связь 8-оксигруппы заметно ослаблена, и это соединение способно легко сочетаться с диазотированными ариламинами с образованием коричневых дисазопродуктов, цвет которых может быть углублен путем дальнейшего гидролиза с удалением *N*-ацетильной группы [26].

ПРОТОНИРОВАНИЕ

От строения простых азопроизводных зависит способность их к протонированию. Растворение *цис*- и *транс*-азобензолов в сильной кислоте приводит к протонированию с образованием двух различающихся по конформации сопряженных кислот (X) и (XI), а не одной общей сопряженной кислоты (XII) [27, 28].

Предлагавшиеся ранее структуры типа (XII), не обоснованы и вызывают серьезные сомнения. При стоянии в течение нескольких дней в темноте сопряженная *цис*-кислота (X) превращается в *транс*-изомер (XI). При облучении сопряженная *цис*-кислота превращается в бензо[с]диннолин, но так как эта реакция циклизации идет много медленнее, чем равновесный процесс, то никакого различия в относительных скоростях циклизации *цис*- и *транс*-форм не наблюдается [27]. Изучение УФ- и видимых спектров приводит к выводу, что при протонировании аминоазобензолов почти во всех случаях образуется таутомерная смесь аммониевых (XIII) и азониевых (XIV) форм, при этом азониевая структура

стабилизируется за счет резонанса [29]:

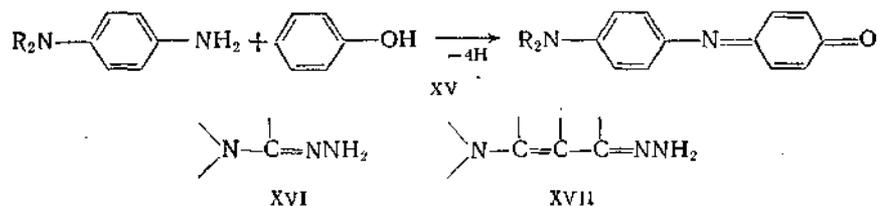


Такая стабилизация заставляет протон находиться на β - а не на α -атоме азота азогруппы. Это подтверждается спектральными данными.

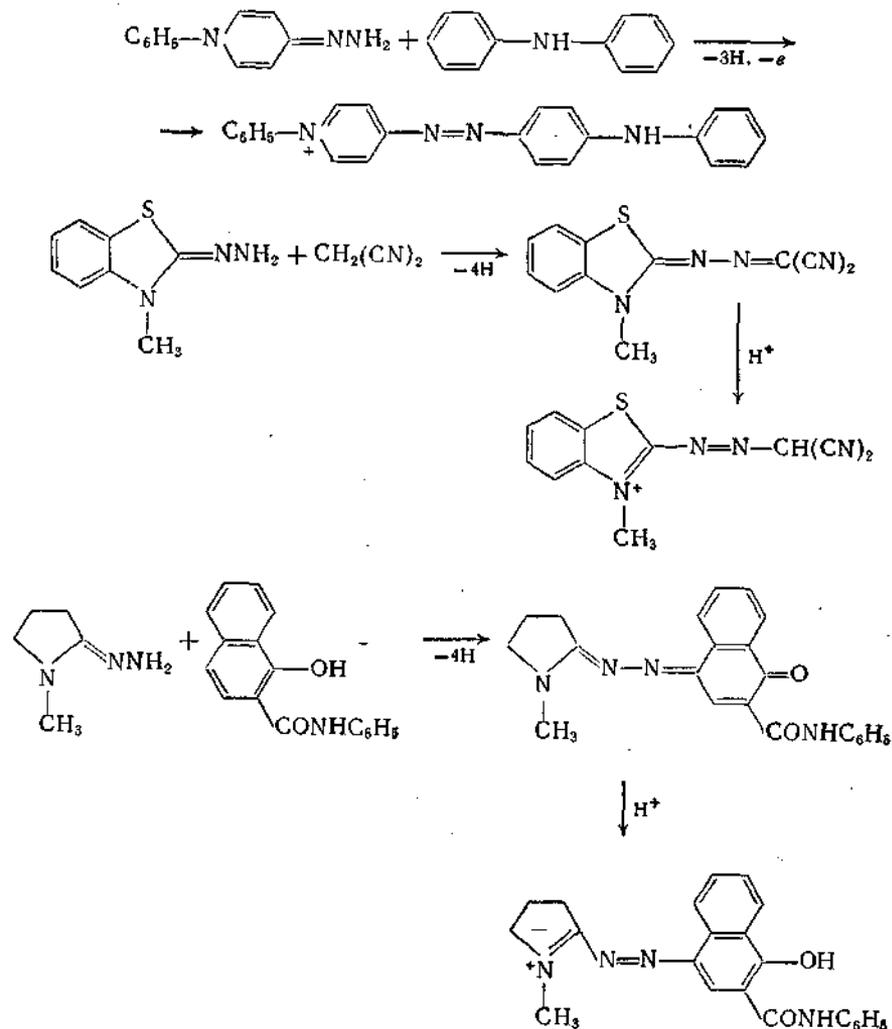
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Способ получения азосоединений путем диазотирования и сочетания, который, конечно, является одним из основных методов производства этих веществ, рассматривался ранее. Однако кроме этого метода существуют другие пути синтеза, которые представляют определенный интерес.

Хорошо известно, что реакция *n*-фенилендиаминов с ароматическими аминами и фенолами в присутствии окислителей приводит к образованию красителей ряда индамина и индофенола, например (XV). Эта реакция была распространена на амидразоны (XVI) и их винилоги (XVII), совместное окисление которых с разнообразными азосоставляющими приводит к азосоединениям [30]:

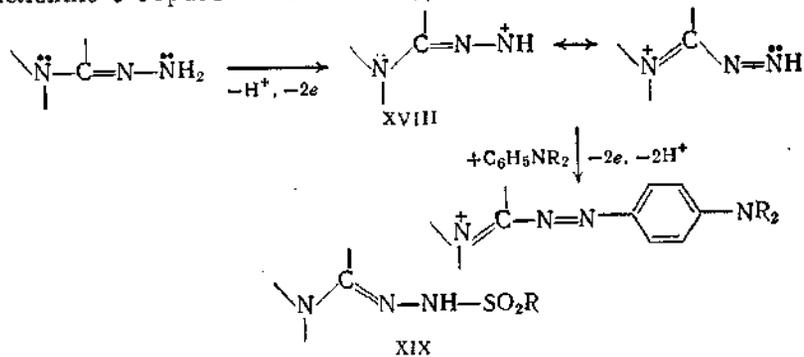


На схеме представлены типичные примеры такой реакции:



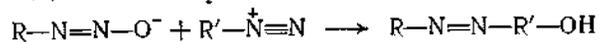
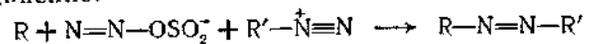
Указанный метод особенно удобен для синтеза гетероциклических азосоединений, которые не могут быть получены обычным способом диазотирования и сочетания. Механизм процесса включает окисление амидразона в стабилизированную резонансом форму (XVIII), которая взаимодействует с нуклеофильной азокомпонентой, после чего продукт реакции подвергается дальнейшему

окислению с образованием азосоединения:

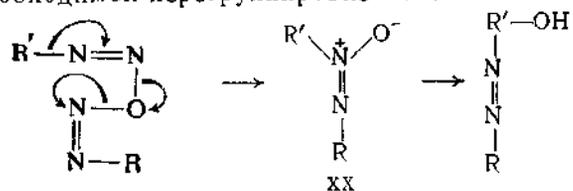


Показано [31], что особую ценность в этом синтезе представляют сульфониламидразоны (XIX), которые обладают большей устойчивостью при высоких значениях pH по сравнению с незамещенными амидразонами.

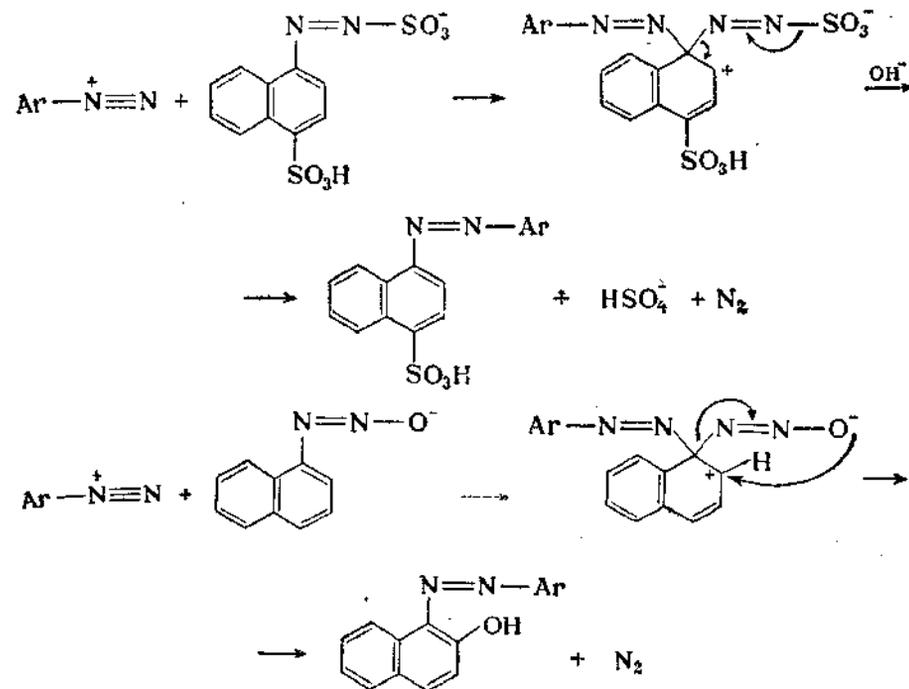
Очень интересен синтез, в котором используется реакция *син*-дiazосульфоната с солью диазония, приводящая к образованию несимметричного азосоединения [32]. Этот процесс протекает с выделением азота. Если использовать вместо *син*-дiazосульфоната *син*-дiazотат, то продуктом реакции является орто-замещенное оксиазосоединение:



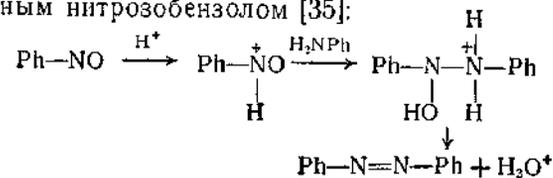
В первой из рассматриваемых реакций предпочтительнее, чтобы R' являлся нафтильным остатком, хотя реакция может протекать и в случае фенилдиазониевой соли, не содержащей электроотрицательных заместителей. Во второй реакции существенно, чтобы один из реагентов был производным нафталина. В первых попытках объяснить механизм этих реакций были высказаны предположения об образовании промежуточных соединений типа $RN=NOSO_2N=NR'$ и $RN=NON=NR'$, которые превращаются в конечные продукты реакции [33]. Для синтеза *о*-оксиазопроизводных казалось бы необходимо постулировать еще один промежуточный продукт — азоксисоединение (XX). Однако это неверно, так как заведомо полученное азоксипроизводное не подвергается в условиях реакции необходимой перегруппировке Валлаха:



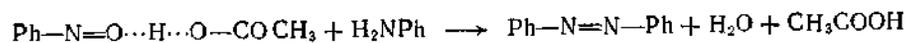
Взаимодействие между *о*-хлорфенил-*син*-дiazотатом и diaзотированной 1-нафтиламин-4-сульфокислотой приводит к 1-(*о*-хлорфенилазо)нафталин-4-сульфокислоте, а β -бензоламинофенил-*син*-дiazотат с diaзотированным α -нафтиламином образует 1-(*n*-бензоламинофенилазо)-2-нафтол. Применение в этих реакциях соединений, содержащих меченый атом азота, показало, что на образование азосвязи идет исключительно азот фенилдиазония. Эти результаты были объяснены [34], исходя из быстрых равновесий diaзониевая соль \rightleftharpoons *син*-diazосульфонат и diaзониевая соль \rightleftharpoons *син*-diazотат, в результате которых бензольная компонента во всех случаях превращается преимущественно в ион diaзония. Таким образом, имеют место реакции:



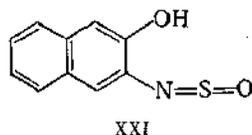
Кинетические исследования хорошо известной кислотнокатализируемой реакции нитрозобензолов с ариламинами подтверждают механизм, включающий в качестве определяющей стадии атаку атома азота свободного амина протонированным или кислотнокатализируемым нитрозобензолом [35]:



или

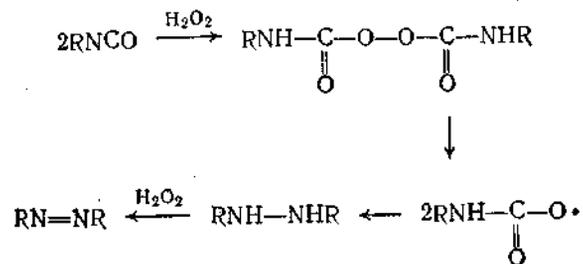


Каталитическую роль уксусной кислоты в этой реакции можно объяснить активацией нитрозобензола путем присоединения молекулы неионизированной кислоты. Новая реакция конденсации была использована для получения труднодоступного 3-фенилазо-2-нафтола. После неудачных попыток синтеза этого соединения обычными методами оно успешно было получено конденсацией *N*-фенилгидроксиламина с *N*-сульфиниламином (XXI), образующемся из 2-окси-3-нафтиламина и хлористого тионила [15]:



XXI

Внимание исследователей продолжала привлекать реакция окисления ароматических аминов в азосоединения; было использовано множество новых реагентов, включая тетраацетат свинца [36] и перборат натрия [37]. Наибольшее применение имеет активная двуокись марганца, которая в бензольной среде легко окисляет простые ариламины в соответствующие азосоединения [38]. Было найдено, что гипохлорит натрия, являющийся эффективным реагентом для этой цели, можно использовать для синтеза полностью замещенного декафторазобензола из пентафторанилина [39]. Первичные ариламины могут быть также окислены в азопроизводные кислородом воздуха в присутствии хлористой меди и пиридина [40]. Эти окислители, а также некоторые другие, не приемлемы для получения 2,2'-дианилиноазобензола из *o*-аминодифениламина. Синтез этого продукта можно осуществить восстановлением соответствующего нитросоединения цинком в присутствии каустической соды. Азосоединения были также получены окислением изоцианатов перекисью водорода [42]. Эта реакция протекает по схеме:



АНАЛИЗ

Перед анализом краситель должен обязательно быть очищен. Для этого нерастворимые в воде азокрасители, так же как и простые азопроизводные, кристаллизуют из подходящего растворителя. Для очистки Катионных красителей часто используют полярные растворители, обычно воду. Однако такой процесс часто не применим для азокрасителей, содержащих сульфогруппу. Их очищают, удаляя разбавители и незначительные количества более растворимых окрашенных примесей путем многократного пересаживания из водного раствора ацетатом калия. Преимущество этого высаливающего агента состоит в том, что он может быть использован в виде отфильтрованного, высококонцентрированного водного раствора. Удаление ацетата калия из очищенного красителя осуществляется экстракцией этанолом.

В качестве возможного метода очистки рекомендуются ионообменные смолы [43], а также адсорбция красителя хлопком из высококонцентрированного водного раствора с последующей экстракцией красителя с волокна водой или водным пиридином [44].

Хроматография является неопределимым методом проверки чистоты азосоединений и эффективности любой очистки. Методы хроматографического анализа сульфированных красителей на бумаге рассмотрены в обзоре [45]. Большинство моно- и дисазокрасителей этого типа может быть успешно исследовано на пластинках с использованием в качестве элюента 0,05% и 0,5% водных растворов солей. Повышение концентрации соли в элюенте применяется для увеличения разницы в подвижности компонентов смеси. Для получения восходящих бумажных хроматограмм различных типов красителей могут использоваться также подходящие смеси растворителей. Рекомендованные смеси растворителей [46] и тип хроматографии приведены ниже:

Кислотные красители:

а) 160 мл этанола, 40 мл воды (адсорбционная); б) 125 мл бутанола, 24 мл этанола, 53,5 мл воды, 1,5 мл 0,88 аммиака (адсорбционная); в) 200 мл бензилового спирта, 100 мл диметилформамида, 100 мл воды (адсорбционная).

Прямые красители:

90 мл бензилового спирта, 60 мл диметилформамида, 100 мл воды (адсорбционная).

Дисперсные красители:

а) 200 мл циклогексана, 192 мл уксусной кислоты, 8 мл воды (распределительная); б) 200 мл циклогексана, 150 мл муравьиной кислоты, 50 мл воды (распределительная); в) 200 мл хлороформа, 200 мл уксусной кислоты, 200 мл воды (распределительная хроматография с обращенным слоем); г) 150 мл циклогексана, 50 мл диметиланилина (адсорбционная).

Металлсодержащие красители (состава 2:1):

150 мл бутанола, 30 мл муравьиной кислоты, 60 мл воды.

Были осуществлены попытки провести корреляцию между строением и значением R_f Дисперсных красителей [47]. В настоящее

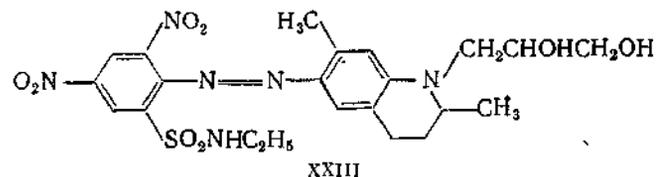
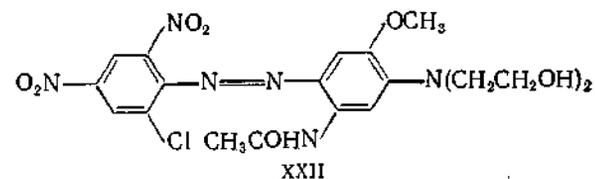
время широкое применение в области красителей нашла тонко-слойная хроматография [48], которая требует меньше времени и дает возможность добиться более четкого разделения полос.

Крайне важное значение в химическом анализе азокрасителя имеет определение азогруппы. Для производственных испытаний существует стандартный метод, однако во многих публикуемых работах по азосоединениям он довольно часто игнорируется, вероятно, из-за того, что использование раствора титановой соли, подверженной окислению воздухом, требует применения специальной аппаратуры. Были исследованы другие методы определения азосвязи, основанные на ее окислении стабильными растворами, но они часто не имеют преимущества по сравнению с классическим. Один из таких способов основан на определении азота, выделяющегося при окислении азокрасителя бихроматом калия [49, 50]. Однако он также требует применения сложной аппаратуры. В другом используется реакция обесцвечивания азосоединения сульфатом церия [50]. Недостаток этого способа заключается в том, что большая часть исследованных азокрасителей не подвергается количественному окислению. Был также предложен простой, быстрый и точный метод определения сульфогрупп в анионном красителе [51], который включает в себя добавление к анализируемому веществу стандартного раствора солянокислой соли бензидина, удаление нерастворимой бензидиновой соли красителя и титрование избытка бензидина в фильтрате. Для установления строения сульфированных азокрасителей большое значение продолжает иметь элементарный анализ и расщепление азосвязи гидросульфитом натрия с последующей идентификацией образующихся аминов. В случае нерастворимых в воде и катионных красителей эти методы в значительной степени подкреплены современными методами, в частности масс-спектрометрией, с помощью которой можно однозначно получить значение молекулярного веса и элементарный состав, а также ЯМР-спектроскопией, которая дает ценную информацию о протонах, присутствующих в молекуле.

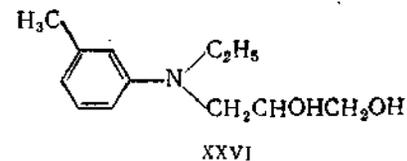
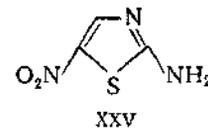
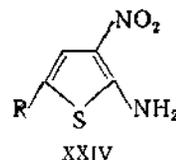
ЦВЕТ

Хотя основные закономерности, связывающие цвет азосоединений и их строение, за истекший период не подверглись существенному уточнению, практически важные результаты были получены при исследовании *n*-аминоазосоединений, используемых, главным образом, в качестве Дисперсных красителей. В связи с необходимостью получения синих красителей очень небольшого молекулярного веса с достаточной красящей способностью, пришлось предпринять исследование соединений, молекулы которых сильнополярны и благодаря этому глубоко окрашены. Это удалось достигнуть путем введения в диазосоставляющую большую часть

электроноакцепторных групп и получить даже в случае таких простых структур, как (XXII) и (XXIII) синие оттенки. Для получения таких красителей приходится использовать очень активные диазосоставляющие, работа с которыми затрудняется их разложением в процессе азосочетания:



Для достижения глубокой окраски в подобных красителях большое значение имеет структура азосоставляющей, которая должна содержать дополнительную электронодонорную группу в *o*-положении к азосвязи: увеличивая полярность молекулы, она углубляет цвет красителя. Тот же эффект оказывает включение атома азота в *n*-положение к азосвязи в состав гетерокольца, например в случае азокомпоненты (XXIII) [52]. Еще большего углубления цвета можно достигнуть при использовании диазосоставляющих некоторых гетероциклических азосоединений. Например, красители, полученные сочетанием диазотированных 5-замещенных-2-амино-3-нитрофенола [53] (XXIV) или 2-амино-5-нитрофузолов [54] (XXV) с амином (XXVI) имеют синий или голубой цвет:



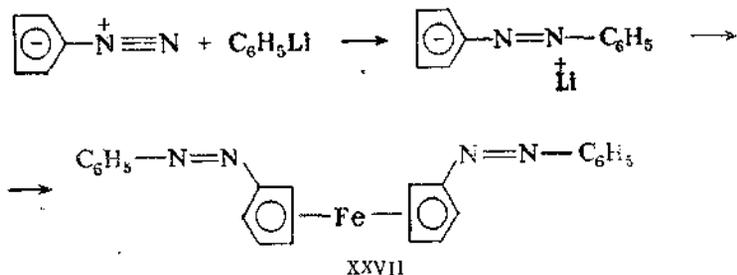
Как видно, использование в подобных красителях гетероатомов вместо электроноакцепторных заместителей позволяет достигнуть глубоких оттенков при очень низком молекулярном весе.

НОВЫЕ АЗОСОЕДИНЕНИЯ

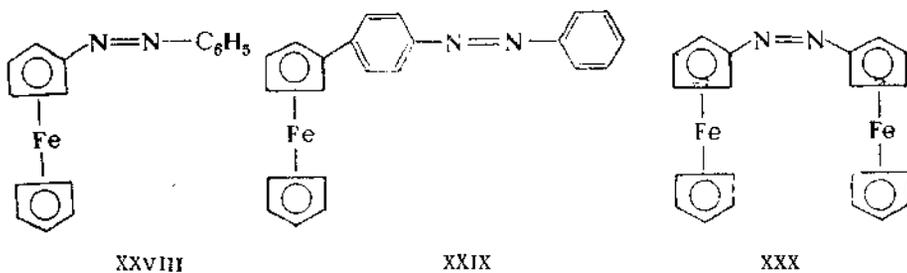
Из большого числа описанных в литературе азосоединений ниже рассматриваются только продукты, представляющие интерес с точки зрения новизны их структуры.

Азоферроцены

В результате реакции ферроцена с солью диазония образуются лишь продукты арилирования [55]. Попытка диазотирования аминферроцена приводит к полному разрушению ферроценового ядра [56]. Вследствие этого азоферроцены не могут быть получены обычными методами синтеза и эти соединения в течение некоторого времени оставались недоступными. В конце концов 1,1'-бис(фенилазо)-ферроцен (XXVII) был получен реакцией диазодиклопентадиена с фениллитием и последующей обработкой продукта взаимодействием безводным хлористым железом [57]:



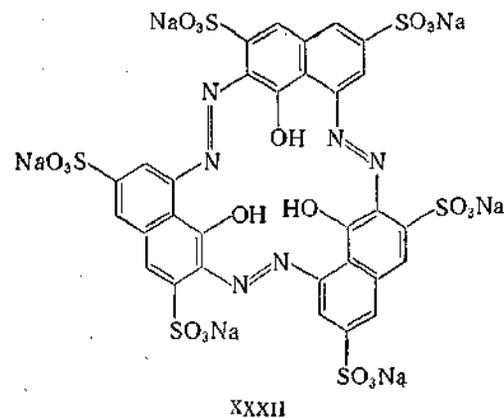
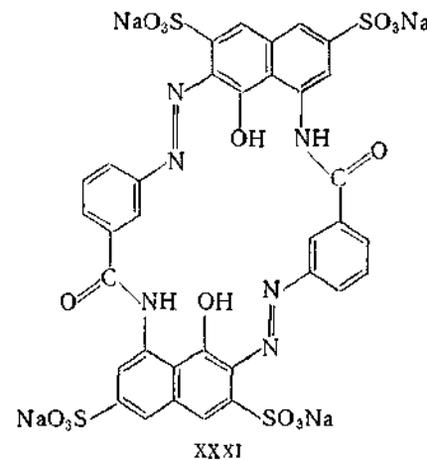
Монофенилазоферроцен (XXVIII) был синтезирован обработкой смеси циклопентадиениллития и фенилазодиклопентадиениллития безводным хлористым железом с последующим отделением симметричных продуктов реакции. Монофенилазоферроцен образуется также из нитрозобензола и ферроцениламина [58]. Этот метод был использован также для получения *m*- и *p*-ферроценилазобензола (XXIX). Описан синтез интересного азоферроцена (XXX), образующегося при взаимодействии ферроцениллития с закисью азота [59]:

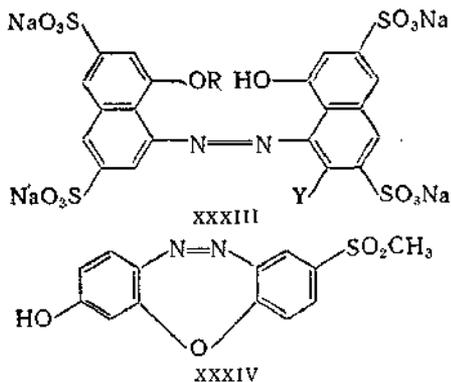


Макроциклические азосоединения

В литературе [60] сообщается, что макроциклическое азосоединение (XXXI) образуется путем диазотирования и внутримолекулярного азосочетания аминоазосоединения *N*-*m*-аминобензоил-

Аш-кислота \rightarrow *N*-*m*-аминобензоил-Аш-кислота. Доказательство в пользу структуры (XXXI), которое могло бы быть более убедительным, ограничивалось титанометрическим определением азогрупп и элементарным анализом. Подобная циклическая структура (XXXII) была предложена для аналитического реагента — кальцихрома, который образуется самосочетанием полностью диазотированной Аш-кислоты [61]. Эта структура вызывала определенные сомнения. После изучения цветных реакций различных азосоединений, полученных сочетанием диазотированной Аш-кислоты с Аш-кислотой и хромотроповой кислотой, вместо нее была предложена структура Аш-кислота \rightarrow Аш-кислота \rightarrow хромотроповая кислота [62]. В действительности ни одна из этих структур для кальцихрома не является правильной. Элементарный анализ в сочетании с титанометрическим титрованием однозначно показывает содержание 20 углеродных атомов, двух атомов азота



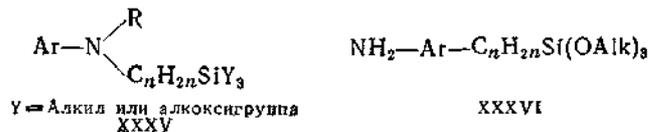


и четырех атомов серы для каждой азогруппы. Это подтверждает нафталин-азонафталиновую структуру. ЯМР-спектроскопия свидетельствует о семи ароматических и трех подвижных протонах. Полученные данные согласуются со структурой (XXXIII; R=H, Y=OH), которая точно отражает строение кальцихрома. Это было подтверждено встречным синтезом кальцихрома из продукта, полученного по схеме: *O*-тозил-Аш-кислота \rightarrow 2*P*-кислота (XXXIII; R = SO₂C₆H₄CH₃, Y = NH₂), который в щелочной среде подвергается одновременному детозилрованию и замене аминогруппы оксигруппой [62a]. Исходя из указанной структуры, ясно, что кальцихром образуется из диазотированной Аш-кислоты в результате реакции между диазотиевой солью и *син*-диазотатом, которая приводит к *о*-оксиазосоединению (см. стр. 1904). Оба реагента, очевидно, присутствуют в щелочном растворе диазотированной Аш-кислоты.

Описаны другие азосоединения, содержащие меньшие циклы, например оксадиазепин (XXXIV). Такие соединения образуются в результате внутримолекулярного сочетания диазотированных аминов типа 2-амино-4-метилсульфонил-3'-оксидифенилового эфира [63].

Кремнийсодержащие азокрасители

Красители, содержащие алкил- или алкоксисилановые группы, образуются при сочетании диазотированного амина с арил-аминоалкилсиланом (XXXV) [64], а также при сочетании диазотированного аминоарилалкоксисилана (XXXVI) с подходящими азокрасителями [65] в безводной среде:



При обработке конечных продуктов водой или при проведении реакций в водной среде [66] происходит гидролиз силановой группировки, приводящий к полисилоксановым азокрасителям. Эти продукты, субстантивные по отношению к обычным волокнам, обладают ценной способностью окрашивать стеклоткань и двуокись кремния из водного раствора.

АЗОКРАСИТЕЛИ

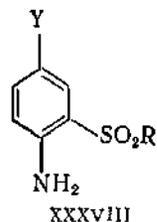
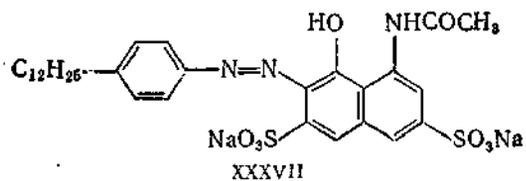
ВОДОРАСТВОРИМЫЕ АЗОКРАСИТЕЛИ

Истекший период характеризуется появлением активных красителей, которые в настоящее время представляют совершенно новый класс водорастворимых красящих веществ. Эти красители сочетают простоту применения с очень высокой прочностью к мокрым обработкам. Хотя обсуждение активных красителей выходит за рамки этой главы, о них будет упомянуто в дальнейшем при рассмотрении обычных красителей. Обширная техническая литература по водорастворимым азокрасителям, развитие которых осуществлялось на протяжении многих лет, может быть разделена на три отдельных группы, в зависимости от их технического применения. В первую группу включены красители для шерсти — моно- и дисазокрасители, содержащие небольшое число (обычно одну или две) сульфогрупп. Вторая группа — красители для нейлона, которые близки по строению к предыдущим, но имеют некоторое отличие. Третья, наиболее многочисленная группа, включает более сложные по структуре красители, которые находят применение в качестве Прямых красителей для хлопка.

Красители для шерсти

Значительной разработке подвергся ассортимент красителей для шерсти типа Карболанов, которые были открыты еще в 1930 г. Эти красители [например, Карболановый темнокрасный В (XXXVII)] являются водорастворимыми азокрасителями, содержащими большую по размеру гидрофобную группу. Такая «тяжелая» группа препятствует последующей десорбции красителя с волокна и вследствие этого обеспечивает требуемую прочность выкраски к стирке. Указанные красители могут применяться для крашения шерсти в почти нейтральных средах и обладают очень хорошей прочностью к мокрым обработкам. Новейшие исследования в этой области концентрируют на проблеме дальнейшего повышения светопрочности. В связи с этим в патентной литературе придают особое значение использованию таких азосоставляющих, которые способны обеспечить повышенную прочность к свету: γ -кислоте (сочетание в кислой среде) — для красных красителей,

2-нафтиламинсульфокислотам — для оранжевых красителей, 5-пирозолонам и 5-аминопиразолам — для желтых; светопрочность таких красителей достигает соответственно 6—7, 5—6 и 6—7 баллов.

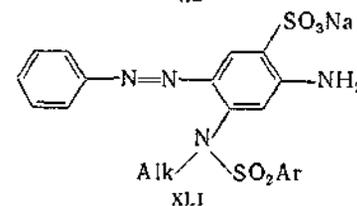
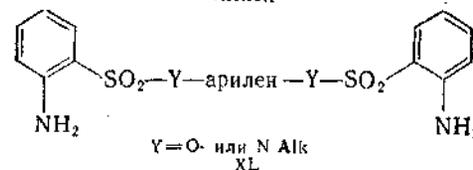
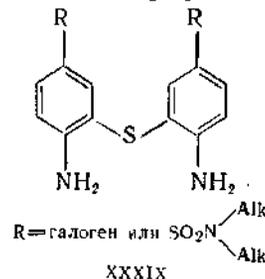


При производстве моносulfированных азокрасителей из γ -кислоты и 2-нафтиламинсульфокислот (особенно, 5, 6 и 7-моносulfокислот), сочетающихся в кислой среде, необходимо использование диазокомпоненты, содержащей тяжелую группу. Ее обычно присоединяют к амину через электроноакцепторный сульфоновый, сульфонамидный или сульфозэфирный мостик. В качестве диазосоставляющих для получения прочных к свету красителей от оранжевого до синевато-красного цвета использовались 2-амино-5-ациламинофенилсульфонариламиды (XXXVIII; $R = N(\text{Alk})\text{Ar}$, $Y = \text{NHAc}$) и 2-амино-5-ациламинодифенилсульфоны (XXXVIII; $R = \text{Ar}$, $Y = \text{NHAc}$) [67]; эфиры 2-аминодифенилсульфон-3'-сульфокислоты (XXXVIII; $R = \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O} - \text{Ac}$, $Y = \text{H}$) [68]; 2-аминофенилсульфондиалкиламиды (XXXVIII; $R = N(\text{Alk})_2$, $Y = \text{H}$) [69] и их 5-феноксипроизводные [XXXVIII; $R = N(\text{Alk})_2$, $Y = \text{OC}_6\text{H}_5$] [70]; а также ариловые эфиры 2-аминофенилсульфокислоты (XXXVIII; $R = \text{OAr}$, $Y = \text{H}$) [71].

Диазокомпоненты такого типа, содержащие сульфонамидную группировку в орто-положении к азосвязи при сочетании с γ -кислотой в кислой среде образуют красители синевато-красных оттенков. Значительно меньший батохромный эффект наблюдается в случае *m*-замещенных диазосоставляющих. Так, *m*-аминофенилсульфонариламиды дают с γ -кислотой более нейтральные красные тона [72]. Кроме диазосоставляющих, содержащих указанные электроноакцепторные группы, для получения синевато-красных красителей были использованы диазокомпоненты, в которых тяжелая группа присоединена через атом серы [73]. Эта группировка встречается также в серии оранжевых и синевато-красных дисазокрасителей из бисдiazотированных диаминов общей формулы

(XXXIX) [74] и двух эквивалентов γ -кислоты или нафтиламинсульфокислоты.

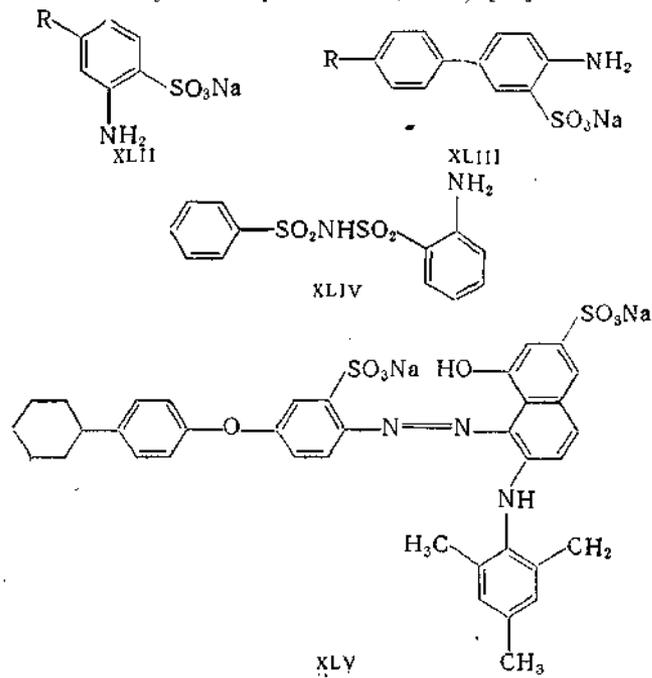
Дисазокрасители из бисдiazотированных составляющих строения (XL) [75], в которых отсутствует сопряжение через центральный мостик, имеют такой же цвет, как и соответствующие моноазокрасители. В противоположность этому дисазокрасители из аминсоединений формулы (XLI) и γ -кислоты (в кислой среде) окрашивают шерсть в синий цвет [76].



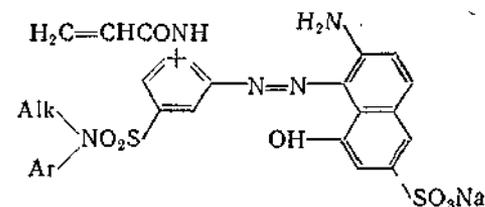
Наличие сульфогруппы в диазокомпоненте (XLI) в орто-положении к будущей азосвязи повышает светостойкость красителя. Стремление к дальнейшему увеличению прочности к свету привело к использованию сульфамидов, несмотря на то, что эти производные менее доступны, чем исходные сульфокислоты (XLI). Синтез таких исходных продуктов включает в себя защиту амино(или окси)группы, превращение сульфогруппы через стадию сульфохлорида в замещенный сульфамид и снятие ацильных групп. Таким образом, эти промежуточные продукты значительно дороже сульфокислот. Тем не менее они являются интересными компонентами и нашли применение в синтезе красителей указанного выше типа. В качестве диазосоставляющих используют анилин-2-сульфокислоты, содержащие алкоксикарбониламино- (XLII; $R = \text{NHCOOAlk}$) [77] и 5-арилсульфонилокси группы (XLII; $R = \text{OSO}_2\text{Ar}$) [78].

В случае арил- γ -кислот в качестве диазокомпоненты применяют 5-арилсульфонил- (XLII; $R = SO_2Ar$) и 5-арилоксисульфонил-анилин-2-сульфокислоты (XLII; $R = SO_2Ar$) [79], а также 4-амино-4'-ациламинодифенил-3-сульфокислоты (XLIII; $R = NHCOCH_3$) и соответствующие 4'-алкоксикарбониламинопроизводные (XLIII; $R = NHCOOAlk$) [80]. Разновидностью этого типа красителей являются производные, полученные сочетанием в кислой среде диазотированного анилин-*o*-арилсульфамида с арил- γ -кислотами, содержащими сульфогруппу в фенильном ядре [81]. В качестве диазосоставляющей могут использоваться аналогичные производные нафтиламина, содержащие арилсульфамидную группу [82]. Синтезированы красители из арил- γ -кислот или нафтиламинсульфокислоты и диазосоставляющей (XLIV) [83]. Наличие сильноокислой дисульфимидной группировки обеспечивает достаточную растворимость таких красителей в горячей воде и позволяет использовать их для крашения шерсти.

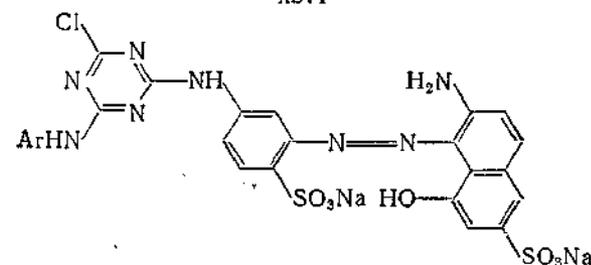
Для получения светопрочных синевато-красных красителей тяжелую группу можно ввести и в арильный остаток арил- γ -кислоты. Применение таких промежуточных продуктов позволяет получить превосходные моноазокрасители для шерсти с двумя сульфогруппами при условии, что молекулярный вес тяжелой группы достаточен для преодоления эффекта двух присутствующих сульфогрупп. Примером может служить краситель (XLV) [84]:



Такие красители способны давать на шерсти выкраски очень высокой прочности к свету и мокрым обработкам. Еще большая прочность к мокрым обработкам в жестких условиях может быть достигнута при использовании активных красителей. В связи с тем, что шерсть может окрашиваться также продуктами гидролиза активного красителя, для достижения возможно более полного закрепления активного красителя на волокне необходимо использовать менее гидролизующиеся группировки. Кроме этого, целесообразно вводить в молекулу активного красителя подходящую тяжелую группу, чтобы обеспечить удовлетворительную выбираемость и снизить нежелательный эффект следов гидролизованного красителя на прочность выкраски. Введение тяжелой группы и правильный выбор структуры для достижения удовлетворительной светостойкости может быть прослежен на примере акриламидных (XLVI) [85] и монохлор-*симм*-триазиновых активных красителей (XLVII) [86].



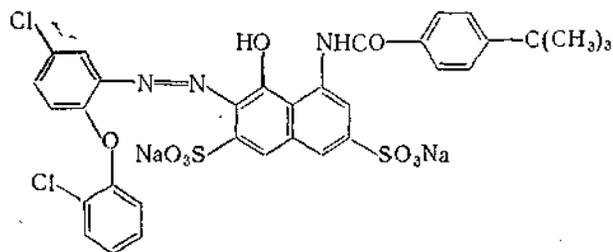
XLVI



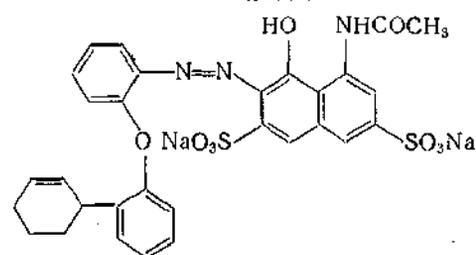
XLVII

Для получения оранжевых и красных красителей в патенте [87] используется щелочное сочетание ацил-*I*-кислоты и ацил- γ -кислоты с диазокомпонентой (XLIV). Это свидетельствует об интересе к красителям подобных тонов, которые в данном случае получают даже несмотря на их невысокую светопрочность. Оранжевые красители на основе *N*-ацил-*I*-кислоты, используемой в качестве азокомпоненты, несколько хуже красителей из 2-нафтиламинсульфокислоты. Для крашения шерсти предложены продукты сочетания диазотированной ортаниловой кислоты, например, с *N*-деканойл-*I*-кислотой [88], а также красители на основе 4-трифторметиланилин-2-сульфокислоты, используемой как диазокомпонента [89]. Красители красных тонов, являющиеся производными

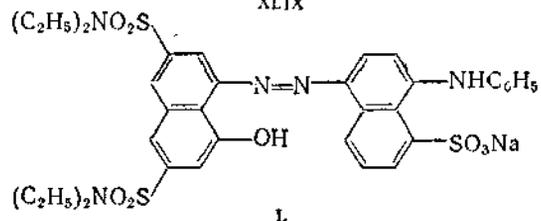
N-ацил-Аш-кислоты или *N*-ацил-К-кислоты имеют светопрочность не более 5, в то время как светопрочность красителей из γ -кислоты (сочетание в кислой среде) достигает 6—7 баллов. Тем не менее для определенных целей предпочтение отдается яркости оттенков красителей, получаемых из первых двух азосоставляющих. Примером могут служить (XLVIII) [90] и (XLIX) [91]. В обоих красителях в качестве азосоставляющей используются производные 2-аминодифенилового эфира. Аш-кислота применяется также как диазосоставляющая в синтезе красителей красного цвета, при этом в качестве азосоставляющей берут амин, сочетающийся в *n*-положение. Группировка, необходимая для увеличения молекулярного веса красителя, присоединяется к атому азота азосоставляющей [92]. Описаны превосходные синие красители для шерсти (L) [93]:



XLVIII



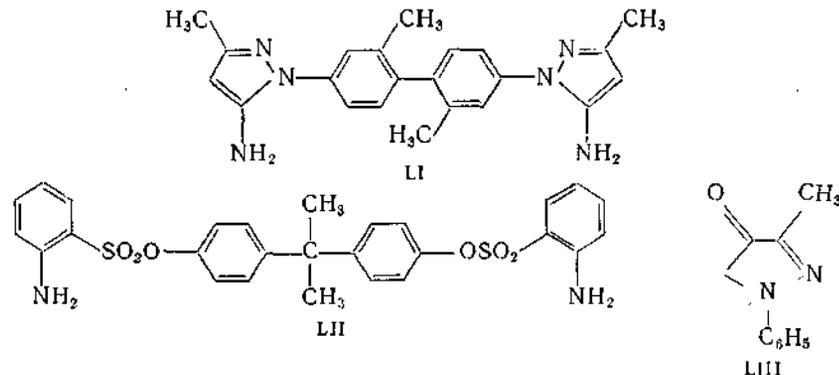
XLIX



L

Для желтых красителей выбор компонент для азосочетания более ограничен. Практический интерес в данном случае представляют, главным образом, 5-пиразолы и 5-аминопиразолы, которые способны образовывать яркие и светопрочные красители. 5-Пиразолы являются более доступными и вследствие этого на-

ходят широкое применение. Однако 5-аминопиразолы иногда способны давать превосходные по качеству красители для шерсти и по этой причине широко представлены в патентной литературе. В обоих случаях для достижения требуемых качеств красителей наиболее приемлемыми являются диазосоставляющие, содержащие электроноакцепторные заместители. В связи с этим в качестве азосоставляющих применяются длинноцепные алкиловые [94] и алкилфениловые [95] эфиры антрахиноновой кислоты, а в качестве азосоставляющих 1-сульфоарил-3-метил-5-пиразолы. Используются также замещенные ариламины и ариловые эфиры анилинсульфокислот, а также 1-арил-3-метил-5-аминопиразолы [96]. Иногда для получения желтых дисазокрасителей применяются бифункциональные азосоставляющие, например (LI) [97], хотя дисазокрасители значительно чаще получают из бисдиазотированного диамина [98]. На примере диаминов типа (LII), широко используемых в комбинации с различными азосоставляющими [99], включая 1-сульфоарил-3-метил-5-аминопиразолы [100], можно проиллюстрировать, как умелым использованием легкодоступных промежуточных продуктов можно достигнуть нужного молекулярного веса красителя:



В качестве новых азосоставляющих используются 1-фенил-3-метил-4-пиразолы (LIII). По сравнению с продуктами, полученными на основе изомерных 5-пиразолов, полосы поглощения этих красителей значительно сдвинуты в длинноволновую область. Этот bathochromный сдвиг позволяет получить красители коричневых, синих и черных оттенков при относительно простой структуре. Так, сочетание диазотированной сульфаниловой кислоты с 1-фенил-3-метил-4-пиразолом дает коричневый краситель для шерсти [101].

Кислотные красители для нейлона

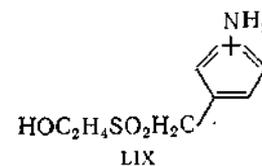
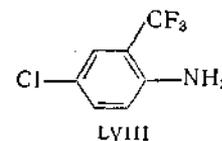
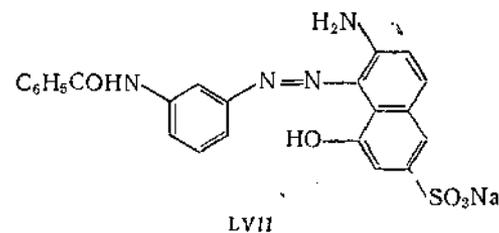
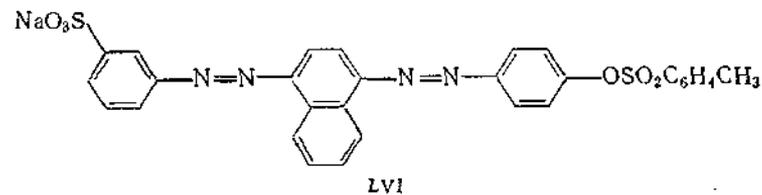
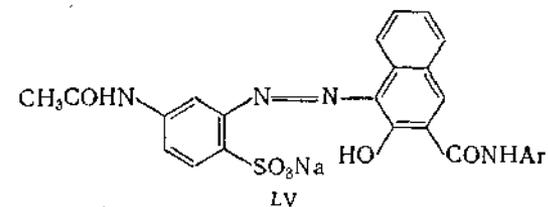
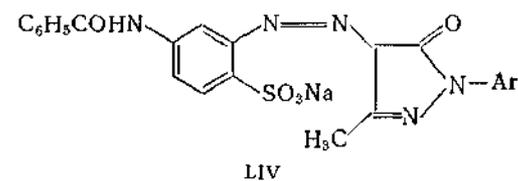
Синтетические полиамидные волокна, особенно нейлон, могут быть окрашены красителями разнообразного типа. Из неметалл-

содержащих азокрасителей наиболее применимы два класса — Дисперсные и Кислотные. Красители этих двух типов взаимно дополняют друг друга по свойствам, но иногда не очень хороши по прочности. Кислотные красители имеют значительно лучшую прочность, но большей частью они хуже по красящей способности. Хорошая прочность Кислотных красителей является результатом ионной связи между аминогруппами волокна и молекулой красителя. Более низкая красящая способность обуславливается неровнотой найлонового волокна, которая вызывается либо химическими изменениями при прядении волокна, либо изменениями в натяжении при изготовлении ткани. Это приводит к повышению числа кристаллических областей в волокне. Многие кислотные азокрасители для шерсти не способны при крашении проникать в эти кристаллические сферы в такой степени, чтобы давать ровную окраску. Нежелательная полосатость ткани может усиливаться также температурными изменениями при термофиксации найлоновых тканей.

При поиске красителей для нейлона анилинокрасочники главным образом отбирали их из числа Кислотных красителей для шерсти. По мере прогресса появились кислотные красители специально для нейлона и в настоящее время выявлены некоторые структурные особенности этих соединений, обеспечивающие их успешное применение. В первом приближении желаемыми свойствами обладают азокрасители с одной сульфогруппой и молекулярным весом 400—500, а также красители с двумя сульфогруппами и молекулярным весом ~800. Слишком высокий молекулярный вес ухудшает эгализирующую способность красителя, а слишком низкий снижает прочность к стирке. Структурные фрагменты, способствующие образованию водородной связи, например окси- или ациламиногруппы, повышают прочность к стирке, но приводят к плохой эгализирующей способности. Патентную литературу по Кислотным красителям для нейлона можно рассматривать как поиск оптимальных свойств.

Типичные Кислотные красители для нейлона — Нейлонтрены приводятся в серии патентов. Так, зеленовато-желтые красители получают путем сочетания диазотированного 5-бензоиламиноанилин-2-сульфокислоты с 1-арил-3-метил-5-пиразолоном (LIV) [102], алые красители — из диазотированной 5-ацетиламиноанилин-2-сульфокислоты и амида 2-окси-3-нафтольной кислоты (LV) [103]. Дисазокрасители оранжевого цвета являются продуктами *O*-тозилрования красителей, получаемых по схеме: метаниловая кислота → α -нафтиламин → фенол (LVI) [104]. Светопрочные красные красители синтезируются при сочетании в кислой среде диазотированных 3-бензоиламиноанилинов с γ -кислотой (LVII) [105]. Повышение светостойкости при применении γ -кислоты ранее уже отмечалось и в случае красителей для шерсти. Превосходной светопрочностью обладают красители этого ряда, образующиеся при

использовании в качестве диазосоставляющей 4-хлор-2-трифторметиланилина (LVIII) [106]:



Сделана заявка на использование оксиэтилсульфонилметиланилинов (LIX) и их *O*-сульфатов в качестве диазокомпонент при получении желтых сульфированных пиразолоновых красителей [107], оранжевых красителей на основе нафтолмоносульфокислоты [108] и красных на основе *N*-ацетил-Аш-кислоты [109]. Сообщается, что эти красители при крашении мало или почти совсем не выявляют полосатость нейлона. Анилинсульфонгуанидид использовался

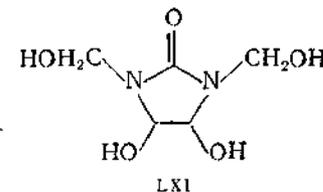
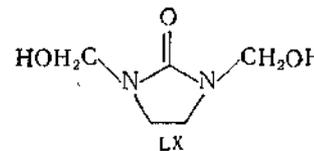
с азосоставляющими, содержащими сульфогруппу, для получения нейлоновых красителей [110]. Заявлены красители типа аминоазобензол → индол, содержащие одну или две сульфогруппы [111]. Сообщается, что красители, в которых в качестве диазокомпоненты используется аминоазобензол, вследствие их высокой красящей способности представляют особый интерес для окраски полиамидов на основе ундекановой кислоты. Такие материалы из-за высокого содержания алкильных звеньев и пониженного содержания свободных аминогрупп способны связывать меньшее количество красителя, чем обычный нейлон [112].

Прямые красители

Работы области Активных красителей в первую очередь были направлены на поиск красителей для хлопка. Поэтому их развитие ослабило интерес к Прямым красителям, однако не в такой степени, как можно было первоначально предполагать. Активные красители превосходны по свойствам, но являются более дорогими продуктами. Они предназначены для достижения значительно более высоких показателей прочности к мокрым обработкам, чем это возможно в случае прямых красителей. Однако Прямые красители полностью сохраняют свое значение при крашении материалов, где не предъявляются большие требования к прочности, например для крашения подкладок из вискозы и окрашивания бумаги. Благодаря сложной структуре прямые красители особенно удобны для получения темных неярких цветов. Дополнительная обработка металлами может использоваться для достижения высокой светостойкости в тех случаях, когда она имеет большее значение, чем прочность к мокрым обработкам. Широкое применение вискозного шелка в производстве ковров открыло новые возможности для Прямых красителей этого типа.

Пропитка волокна терморезактивными смолами при нагревании для улучшения качеств материала и придания ему таких свойств, как несминаемость и водоотталкивание [113], помогла скрыть недостатки прямых красителей в прочности к мокрой обработке. Медьсодержащие Прямые красители являются наилучшими и имеют достаточно высокую светостойкость. Большинство работ концентрируется на сохранении этого уровня светостойкости после процесса придания несминаемых свойств. Так же как и другие классы азокрасителей, Прямые красители после обработки смолами иногда заметно снижают светопрочность [114]. Этот эффект для каждого конкретного красителя различен и зависит от природы используемой смолы. Рассмотрим это на примере двух наиболее часто применяемых смол [115]. Смола из (LX) + формальдегид оказывает сильный эффект на некоторые красители, в то время как смола из (LXI) + формальдегид обычно или не влияет на свето-

прочность или оказывает на нее незначительное влияние:



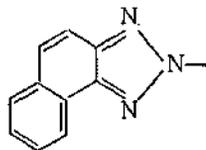
Было показано, что действие света на такие смолы вызывает образование в них промежуточных продуктов, обогащенных кислородом. Существует корреляция между легкостью образования такого рода промежуточных продуктов и скоростью выцветания. В связи с этим было постулировано, что ускоренное выцветание вызывается фотохимическим окислением смолы в ее основном состоянии с образованием перекисей, время жизни которых больше, чем время жизни возбужденного состояния красителя. В соответствии с этими наблюдениями (LX) в метанольном растворе образует перекиси значительно легче, чем (LXI).

Основное преимущество Прямых красителей — простота крашения, по всей вероятности, по мере развития Активных красителей будет утрачиваться. Одновременно с этим, возможно, будет сокращаться разрыв в стоимости между этими красителями: появление дешевых Активных красителей вызовет значительное падение спроса на Прямые красители. Все это уже сейчас привело к заметному сокращению исследований последних, так как их производители перенесли центр тяжести своих работ в более перспективную область.

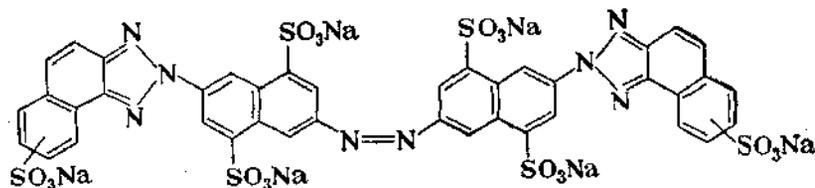
В настоящее время исследование Прямых красителей концентрируется на глубокоокрашенных медьсодержащих соединениях и красителях, упрочняемых солями меди.

Прямые красители, не содержащие металла. Работы в этой области были, главным образом, направлены на получение новых субстантивных моноазокрасителей желтого цвета, которые являются наиболее светопрочными и не требуют дополнительной обработки солями металлов. В этих работах часто используются продукты, содержащие 2-нафто[1,2-d]триазолильный остаток (LXII), которые образуются путем сочетания диазотированного амина с подходящим 2-нафтиламином и последующим окислением *o*-аминоазопроизводного. Например, эта группа [116], так же как и ациламиногруппа [117], использовалась в качестве заместителя в 4-положении зеленого-желтых красителей, которые получают из 4-аминонильбен- или аминобензоиламинистильбен-2,2'-дисульфокислот и ацетоацетанилидных хромофоров. Для достижения минимального окрашивания нейлона в желтых красителях 4-(сульфонафтотриазолил)-4'-аминонильбен-2,2'-дисульфокислота → *m*-толуидин → 2-нафтиламинсульфокислота проводили

замыкание второго триазольного кольца, при этом, обращалось внимание на положение и число сульфогрупп [118]. 6-Нитро-2-нафтиламин-4,8-дисульфокислота, широко применявшаяся для получения металлсодержащих прямых красителей, использована в качестве исходного продукта для желтых бис(сульфонафтотриазолил) моноазокрасителей, например (LXII) [119]:

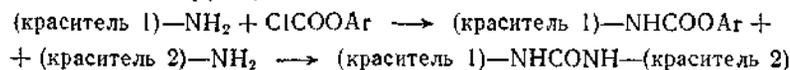


LXII



LXIII

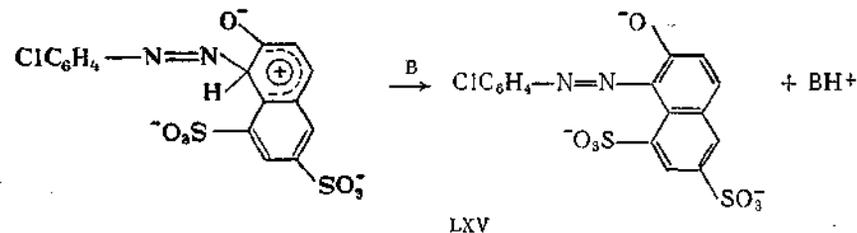
В химии Прямых красителей широко известен метод, в котором для связывания двух молекул простых аминоазосоединений и получения субстантивных свойств используется фосген [120] и хлорангидриды других двухосновных кислот, например терефталевой кислоты [121]. Описаны новые соединения, которые применяются для той же цели, например дихлорангидриды стильбен-4,4'-дикарбоновой кислоты [122] и бутадиев-1,4-дикарбоновой кислоты [123]. Хлорангидрид фумаровой кислоты применяли для связывания синего аминоантрахинона с желтым аминоазосоединением с образованием зеленых красителей [124]. Конечно, в результате такой реакции образуется смесь продуктов. Здесь, так же как и в случае фосгенирования смесей, несимметричный продукт сильно загрязнен двумя симметричными производными. Описан, однако, ступенчатый метод получения несимметричных производных мочевины (LXIV). На первой стадии краситель, содержащий аминогруппу, вводится в реакцию с арилхлорформиадом, затем образовавшийся уретан конденсируется с другим красителем, содержащим аминогруппу [125]:



LXIV

Использование различных промежуточных продуктов в синтезе более сложных прямых дис- и трисазокрасителей оранжевого и красного цветов упоминается еще в ранних патентах [126]. В слу-

чае Прямых красителей классического типа, получение которых включает ряд последовательных стадий diazотирования и азосочетания, общепринято использование пиридина в качестве вещества, ускоряющего реакцию азосочетания. Были выдвинуты различные объяснения о природе каталитического влияния пиридина, но роль этого основания, вероятно, очень сложна и еще не полностью выяснена. Действие пиридина, возможно, объясняется стабилизацией диазониевой соли к разложению, которое протекает в условиях медленной реакции азосочетания или сольватирующим эффектом пиридина, который уменьшает тенденцию реагирующих веществ образовывать агрегаты. Кинетические данные, полученные при исследовании реакции хлористого *n*-хлорфенил-диазония с 2-нафтол-6,8-дисульфокислотой дают возможность предположить, что пиридин играет роль эффективного акцептора протона при превращении термодинамически метастабильного промежуточного продукта (LXV) в азосоединение [127]



LXV

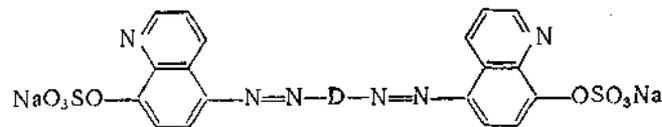
Кроме пиридина исследовались другие основные соединения в качестве катализаторов азосочетания при получении трисазокрасителей [128]. Очевидным недостатком использования пиридина в производственных процессах являются его неприятный запах и вредность для здоровья. Чтобы избежать этих нежелательных явлений, в некоторых патентах для ускорения азосочетания применяют мочевины [129] и родственные соединения [130]. Сообщается, что эти вещества оказывают как стабилизирующее действие на соль диазония, так и сольватирующий эффект.

При получении зеленых [131] и черных [132] трисазокрасителей для кожи были исследованы различные комбинации схемы $A \longrightarrow \text{Аш-кислота} \longleftarrow D \longrightarrow E$. Особый интерес представляет получение черного тетраакисазокрасителя 4,4'-диаминодифениламин-3-сульфокислота $\rightleftharpoons (\gamma\text{-кислота} \longrightarrow m\text{-фенилендиамин})_2$. При этом целью являлось улучшение растворимости и оттенка этого технически важного красителя, а также улучшение резервного крашения нейлона [133].

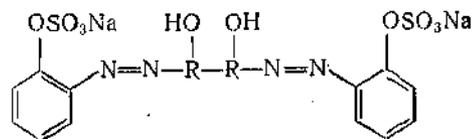
Для получения Прямых красителей от синего до желтовато-зеленого цвета были синтезированы новые азосоставляющие из тетрасульфохиорида фталоцианина меди и аминоацетоацетила-

рилидов или аминопиразолонов. При проведении этой реакции использовались *О*-тозилные производные, а удаление тозилного остатка проводилось последующим гидролизом [134].

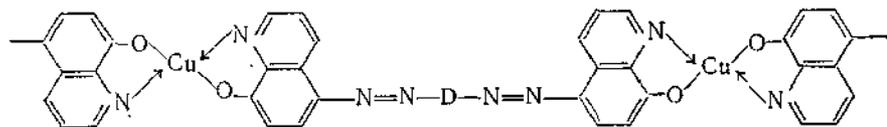
Медьсодержащие Прямые красители. Образование медного комплекса снижает растворимость красителя в воде и поэтому дает возможность в некоторой степени повысить прочность окраски к стирке. Это может быть достигнуто путем обработки солями меди слаборастворимого прямого красителя непосредственно на волокне. Такая операция еще более снижает растворимость красителя в воде и приводит к увеличению стойкости к мокрым обработкам. Первоначально предлагался даже новый метод, в котором процесс омеднения сопровождался отщеплением водорастворимых групп. Для этого готовились сернокислые или фосфорнокислые [135] эфиры несulfированных азокрасителей, в которых этерификации подвергалась гидроксильная группа, необходимая для образования комплекса с медью. Примером могут служить красители типа (LXVI) [136] и (LXVII) [137]. В приведенных формулах D представляет собой остаток субстантивного диамина, не содержащего групп, придающих растворимость в воде, а HOHR — RHOH является водонерастворимой, субстантивной азосоставляющей, способной дважды сочетаться. Такие красители были получены либо сульфатированием соединений, имеющих остаток 8-оксихинолина (LXVI), либо исходя из сернокислого эфира *о*-аминофенола (LXVII). Растворимые в воде продукты наносились на волокно обычным способом и затем после обработки солями меди образовали на волокне водонерастворимые медные комплексы (LXVIII) и (LXIX). В случае производных 8-оксихинолина при металлизации имеет место полимеризация, которая отражена в формуле (LXVIII):



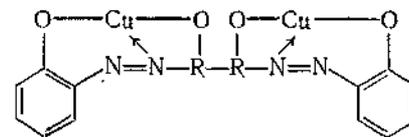
LXVI



LXVII

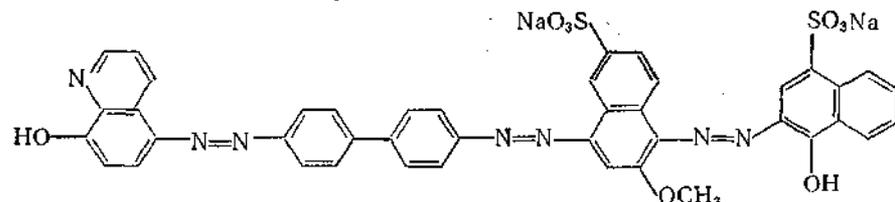


LXVIII



LXIX

Это является дополнительным фактором, повышающим устойчивость к мокрым обработкам. Следует также отметить, что металлизирование улучшает и светопрочность красителя. Рассмотренный метод конечно не может конкурировать с Активными красителями, так как в нем повышение прочности к мокрым обработкам достигается значительно более дорогим и сложным путем. Поэтому исследователи отказались от дальнейшей разработки этой области и пошли по пути поиска более дешевых водорастворимых Прямых красителей, выкраски которых могут закрепляться солями меди. Подобные красители, содержащие в качестве концевых комплексообразующих группировок остатки салициловой кислоты [138] и 8-оксихинолина [139], наиболее часто употребляются в практике и фигурируют в опубликованных ранее патентах. Интересно также использование *о*-оксинитрозогруппировки, которая описана в красителях, полученных нитрозированием азопроизводных из диазотированного амина и резорцина [140]. Привлекают внимание также красители, которые могут образовывать медные комплексы не только за счет концевых групп, но и внутри молекулы [141], например LXX [142]:

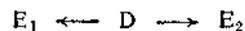


LXX

Такие соединения превращаются в медные комплексы либо путем избирательного металлизирования по азосвязи, либо исчерпывающим омеднением с последующим частичным удалением металла. Последняя операция осуществляется обработкой кислотой или связывающими металл агентами [143]. Такие комплексы используют для непосредственного крашения волокна с последующей обработкой выкраски солями меди для образования комплексной связи по концевым протравным группировкам.

Вернемся к строению красителей, которые представляют собой металлические комплексы Прямых красителей. Для их получения в патентной литературе используют ряд одних и тех же промежуточных продуктов. Большой интерес представляют красители темных оттенков — преимущественно синих и голубых тонов.

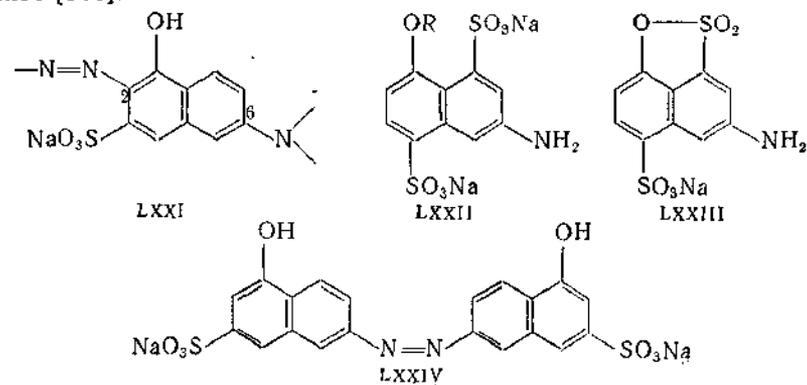
Наиболее важную группу прямых красителей такого типа представляют дисазопроизводные общего строения:



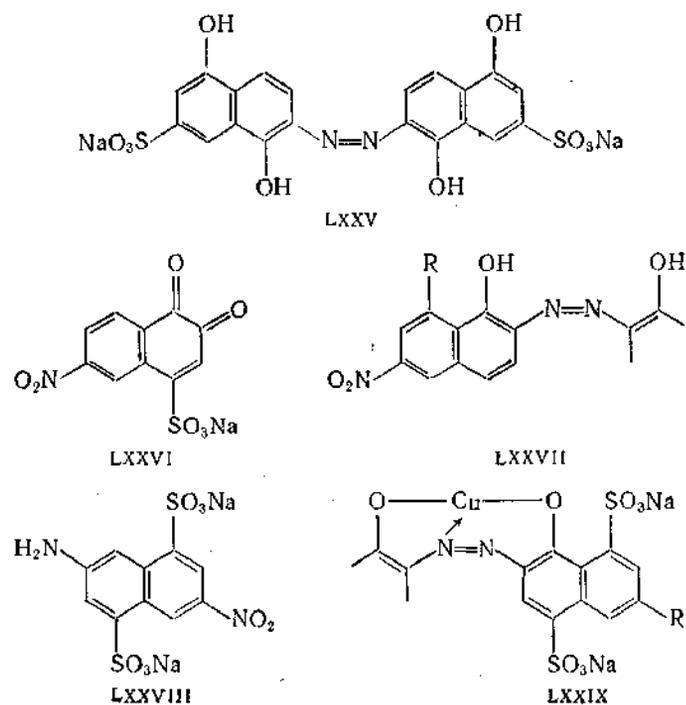
Центральным диаминном является дианизидин, а концевыми компонентами — нафтол- или аминафтаолсульфокислоты. В настоящее время известно около 50 таких красителей, которые приведены в Colour Index (CI 24 140—24 420). В патентах большое внимание уделяется характеру концевых групп, от структуры которых зависит светопрочность после придания волокну несминаемости [144], а также красящие свойства [145]. Более чистые оттенки получаются при использовании в качестве концевой группировки *N*-алкил-Аш-кислоты [146]. Замена двух из четырех обычно используемых сульфогрупп сульфамидными повышает прочность выкрасок с последующим омеднением [147]. Сообщается, что применение различных производных И-кислоты в качестве E_1 также улучшает прочность к мокрым обработкам [148]. Существуют широкие возможности в выборе концевых компонент без изменения цвета красителя. Например, когда одной из концевых группировок является остаток пиразолона [149], а другая получена кислотным сочетанием с И-кислотой, цвет красителя по-прежнему остается синим [150]. То же самое наблюдается, если обе концевые компоненты являются остатками И-кислоты, сочетание с которой проводят в кислой среде [150]. Голубые тетраксазокрасители, закрепляющиеся солями меди, образуются при диазотировании аминогрупп концевых остатков γ -кислоты и последующем сочетании с 8-оксихинолином [151]. Голубые трисазокрасители получают из пиразолона и соединения, синтезированного по схеме: 4'-амино-3'-сульфобензил-И-кислота \rightarrow 8-оксихинолин [152]. Если в качестве E_1 используют ацетоацетарилд или пиразолон, то красители имеют другой цвет. Например, если E_2 — азопроизводное — продукт кислотного сочетания И-кислоты с последующим замыканием триазольного цикла, то образующиеся красители имеют серый цвет и хорошую светопрочность [153]. Компонента E_2 может быть Аш-кислотой [154], при этом сочетание проводят в щелочной среде, или ацетоацетиламинафтаолом, который сначала сочетают по метиленовой группе с диазотированным *o*-аминофенолом [155]. В этом случае образуются серые трисазокрасители. Серые трисазокрасители в виде тройного медного комплекса можно получить, используя в качестве концевой компоненты продукт окислительного омеднения моноазокрасителя: И-кислота \rightarrow нафтолсульфокислота. Черные красители с последующим омеднением получают при сочетании бисдиазотированной 4,4'-диаминодифенил-3,3'-дикарбоновой кислоты вначале с И-кислотой в кислой среде и затем с кетометиленовой компонентой [157].

Хорошо известно, что продукты сочетания И-кислоты в щелочной среде обладают субстантивными свойствами. Характерной структурной особенностью таких красителей (LXXI) является расположение азосвязи и аминогруппы в хиногеновых положениях 2,6. Красители, содержащие фрагмент амин \rightarrow И-кислота, имеют высокую субстантивность, которая повышается до уровня Прямого красителя фосгенированием или диазотированием с последующим сочетанием. Подобные красители иногда еще фигурируют в патентной литературе [158]. Примером могут служить коричневые и зеленые омедненные дисазокрасители, содержащие триазольное кольцо, которые образуются по схеме ариламин \rightarrow И-кислота \rightarrow *n*-сочетающийся амин \rightarrow 2-нафтиламинсульфокислота [159].

В последнее время число промежуточных продуктов, используемых для обеспечения желаемой 2,6-ориентации, значительно увеличилось. Оригинальность некоторых работ в этой области заслуживает внимания. Так, для получения дисазокрасителей, содержащих триазольное кольцо, вместо И-кислоты предложено использовать 2-амино-5-нафтол-4,8-дисульфокислоту (LXXII; R=H). Синтез красителя включает сочетание этого продукта, последующее диазотирование и образование аминазокрасителя. Подобные соединения могут быть синтезированы на основе 5-бензолсульфонилокси-2-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты (LXXII; R=SO₂C₆H₅). В этом случае сначала проводят диазотирование (LXXII), затем сочетание, гидролиз и полученный азокраситель используют в качестве азокомпоненты. Продукт (LXXII; R=SO₂C₆H₅) и родственный нафтсультон (LXXIII) были использованы для получения моноазосоединений [160], которые применяются в качестве азосоставляющих для синтеза серых и зеленых полиазокрасителей [161]. Синтез таких азосоставляющих состоит в диазотировании исходных соединений, сочетании их с нафтолсульфокислотой и последующем окислительном омеднении и гидролизе [160]:

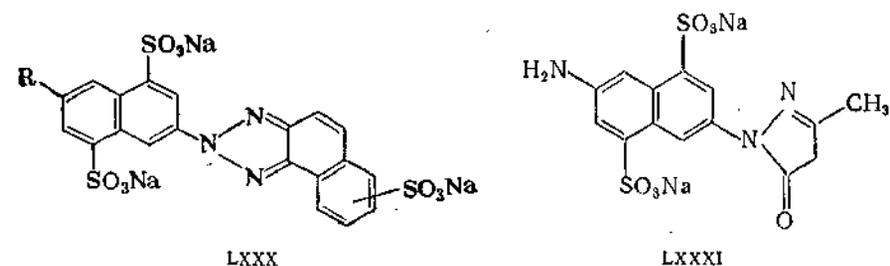


Реакция диазотированной *O*-бензолсульфонилокси-*N*-кислоты с сульфитами приводит к образованию симметричной 5,5'-диокси-2,2'-азонафталин-7,7'-дисульфокислоты (LXXIV). В патенте [162] этот промежуточный продукт используют для синтеза металлизированных прямых красителей. Аналогичным образом медный комплекс (LXXV) синего цвета, полученный восстановлением диазотированной 5-бензолсульфонилокси-2-амино-1-нафтол-7-сульфокислоты медно-аммиачным комплексом, дает зеленый краситель при обработке двумя эквивалентами диазотированного ариламина [164]. Конденсация 6-нитро-1,2-нафтохинон-4-сульфокислоты (LXXVI) с арилгидразинами, имеющими в орто-положении к гидразиновой группе комплексообразующие заместители, использовалась для получения диоксипроизводных (LXXVII; R = H). Медные комплексы этих соединений могут быть превращены в синие, фиолетовые и серые прямые красители [165]. С другой стороны, диоксипроизводные (LXXVII; R = H или SO₃Na) можно получить более простым путем, исходя из диазотированной 6-нитро-2-амино-1-нафтол-4,8-дисульфокислоты [166], сочетанием 6-нитро-1-нафтол-4-сульфо- или 4,8-дисульфокислоты [167], а также гидролитическим омеднением продуктов сочетания диазотированной 1-хлор-6-нитро-2-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты [168].



Представляет интерес использование упоминавшейся выше 6-нитро-2-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты (LXXVIII). Этот промежуточный продукт имеет нитро- и аминогруппы в 2,6-положении, которое обеспечивает субстантивные свойства азопроизводных на его основе. Более того, симметричность указанного соединения дает возможность синтезировать одно и то же соединение путем превращения в азосвязь как амино-, так и нитрогруппы. Структура продукта (LXXVIII) позволяет применять окислительное омеднение и тем самым упростить синтез омедняемых азопроизводных общей формулы (LXXIX). Так, диазотирование и сочетание (LXXVIII) с нафтолом или кето-енольной азосоставляющей приводит после окислительного омеднения к нитроазопродукту (LXXIX; —R = —NO₂).

Интересные красители синего и серого цветов образуются при связывании двух молекул такого типа восстановлением нитрогруппы в азо- или азокиссвязь [169]. С другой стороны, нитрогруппу можно восстановить, продиазотировать и просочетать с анизином. Дальнейшее диазотирование и сочетание приводит к синим трисазокрасителям, способным связывать два атома меди [170]. Совместное восстановление омедняемых нитроазосоединений формулы (LXXIX; R = —NO₂) с нитронафтотриазолом (LXXX; R = NO₂) приводит к образованию зеленого красителя представляющего собой смесь азо- и азоксипроизводных [171]. Зеленые омедняемые дисазотриазолы были получены также из (LXXX; R = NH₂) [172]. Соединение (LXXXI) может использоваться с подходящими диазотированными ариламинами для получения медных комплексов прямых красителей различных оттенков [173]:



Применение (LXXXI) в качестве А-компоненты в схеме А-анизидин → нафтолсульфокислота приводит к образованию трисазокрасителей зеленого цвета, содержащих две протравные группы пировки [174].

Кроме этих двух основных областей исследования, патентная литература включает множество других путей превращения

аминоазосоединений в субстантивные красители: реакцию с фосгенном [175], хлорангидридом фумаровой кислоты [176], хлористым циануром [177]. Описано использование субстантивных бифункциональных азосоставляющих [178], таких, как бисацетоацетильные производные 4,4'-диаминотилбен-2,2'-дисульфокислоты [179]. Описан ряд трисазокрасителей зеленого и оливкового цветов [180]. Субстантивные аминоарилпиразолонны [181] и аминоацетоацетарил-амиды [182] применялись в качестве основы для синтеза оливковых красителей.

Различные гетероциклические соединения, включая 5-амино-1,2,4-триазол и 4-аминобензтриазол [183], аминоиндазолы, аминоимидазолы и аминотиазолы [184], использовались в качестве азосоставляющих для получения, главным образом, серых дисазокрасителей на основе И-кислоты. Синтез по схеме: 4-бензтриазолиланилина → анизидин → нафтолсульфокислоты приводит к зеленым и оливковым красителям [185]. 4-Бензтриазолил-2-аминофенолсульфокислоты использовались для получения коричневых трисазокрасителей [186]. Среди необычных азосоставляющих в синтезе прямых красителей применялись 4-бензтриазолилфенил-И- и γ-кислоты [187], 1-индазолил-3-метил-5-пиразолонны [188], оксиндазолы, оксиакридины, оксибензтриазолы [189] и 2-окси-4-метил-(оксисульфобенз)хинолины [190].

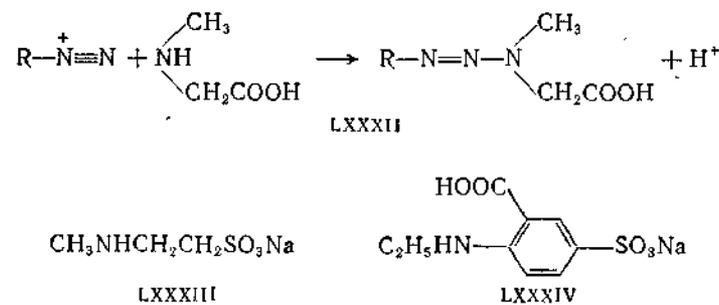
АЗОИДНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Азоидное крашение и печать развились на протяжении этих лет в один из главных методов крашения растительных волокон, в особенности хлопка. Однако за последние годы появилась потребность в использовании этого метода для крашения синтетических волокон. По целому ряду причин красители для этих двух групп волокон целесообразно рассмотреть отдельно.

Хлопок

В азоидном (ледяном) крашении реакцию между диазониевой солью и азосоставляющей с образованием нерастворимого азосоединения проводят непосредственно на волокне. Существует два основных метода — крашение и печать. При крашении волокно пропитывают субстантивной азосоставляющей и затем пропускают через раствор диазониевой соли. При печати наиболее удобно применять смеси азокомпоненты и диазониевой соли. Образование красителя в этом случае происходит при обработке паром. Основная цель исследований в области азоидного крашения заключалась в расширении цветовых оттенков, особенно в печати, а также в упрощении способа. В настоящее время в обоих этих направлениях достигнут значительный прогресс.

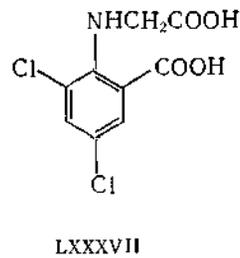
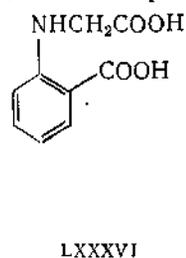
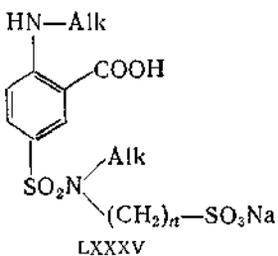
Значительные успехи в области печати были сделаны в 1930 г. благодаря внедрению в практику так называемых Рапидогенов, которые представляют собой стандартные смеси стабилизированных солей диазония и азосоставляющих типа Нафтола AS. Стабилизация диазониевых солей достигалась превращением их в водорастворимые диазоамносоединения (триазены). Эти продукты образуются при взаимодействии соли диазония со вторичным амином, содержащим сульфо- или карбоксильную группу, например саркозином (LXXXII). В качестве стабилизаторов используются также *N*-метилтаурин (LXXXIII) и 2-*N*-этиламино-5-сульфобензойная кислота (LXXXIV):



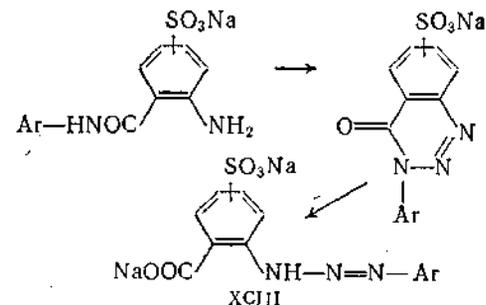
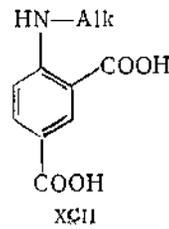
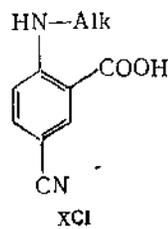
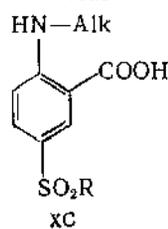
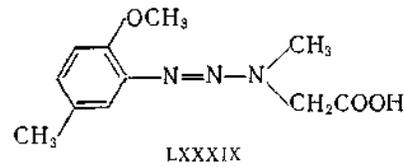
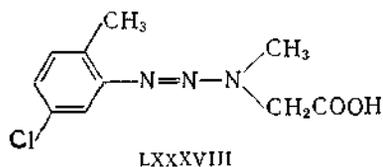
Выбор вторичного амма обуславливается необходимостью исключить прототропное превращение диазоамносоединения, которое может привести к образованию диазопроизводного из амма, взятого в качестве стабилизатора.

После печати на ткани рапидогеновые смеси проявляют обработкой кислыми парами. При этом пары уксусной или муравьиной кислот регенерируют диазонию соль из диазоамносоединения, которая вступает в реакцию азосочетания с возникновением окраски. Так как основное преимущество Рапидогенов состоит в простоте их применения, они получили значительное развитие. Однако они имеют ряд недостатков. Применение кислых паров в процессе проявления приводит к сильной коррозии используемых установок. Другой недостаток состоит в невозможности одновременного использования этих смесей с кубовыми красителями, которые требуют щелочных условий. Частичное решение этой проблемы было достигнуто в связи с появлением в 1952 г. Рапидогена N и его аналогов. Применение в таких соединениях модифицированного стабилизатора типа (LXXXV) приводит к более лабильным диазоамносоединениям и дает возможность проявления нейтральным паром. Однако удовлетворительный результат может быть получен только при условии, если печатная краска содержит минимальное

количество щелочи, необходимое для растворения нафтола:



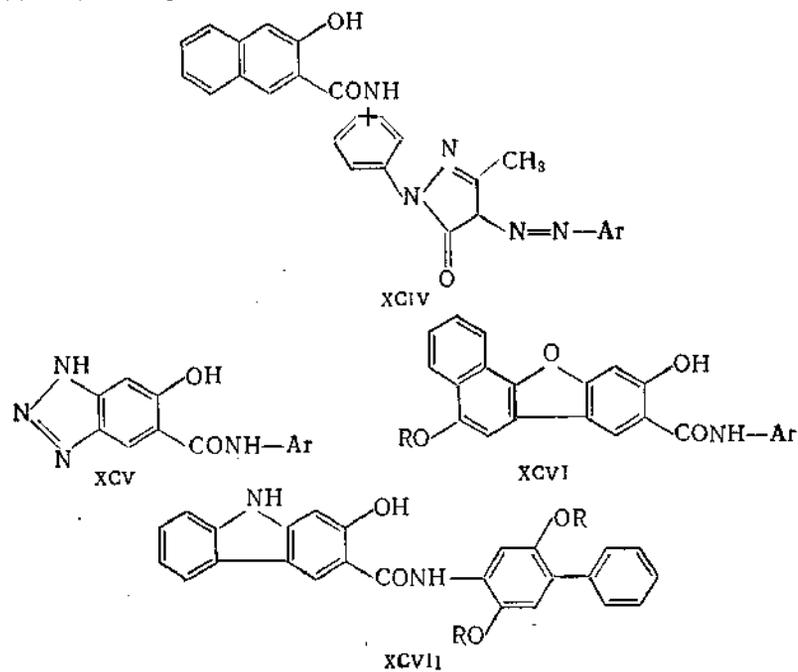
В том же году были выпущены более совершенные Нейтрогены [191], в которых в качестве стабилизатора использовались 2-карбоксихенилглицины (LXXXVI) и его галогенпроизводные, например (LXXXVII). Эти продукты более устойчивы к щелочам и проявляются нейтральным паром. Легкость распада диазоаминсоединения, а также проявление нейтральным паром, достигается за счет некоторого снижения срока хранения, который, однако, остается вполне приемлемым. Легкость расщепления таких диазоаминсоединений объясняется низкой основностью атома азота стабилизатора и отчасти пространственными факторами, особенно в случае 2,6-дизамещенного алкиланилина (LXXXVII). Легкость распада диазоаминсоединения зависит не только от стабилизатора, но также и от природы применяемой соли диазония. Например, диазониевая соль, полученная из 5-хлор-2-метиланилина и стабилизированная саркозином (LXXXVIII) разлагается очень медленно, в то время как диазопроизводное 5-метил-2-метоксанилина (LXXXIX) гораздо более лабильно [193]. В общем повышение основности исходного азоамины и понижение основности стабилизатора приводят к большей легкости распада образующегося диазоаминсоединения. При разработке единой серии продуктов необходимо учитывать эти противоположно действующие факторы и достигать их удовлетворительного баланса.



В патентной литературе отмечается возможность проявления нейтральным паром при использовании диазоаминсоединений на основе замещенных алкилантралиновых кислот в качестве стабилизаторов. Среди многочисленных соединений такого типа [194] описаны сульфоны (XC; R = Alk) [195], сульфонамиды [XC; R = = NAlk или N(Alk)₂] [196, 197], 5-циано-2-алкиламинобензойные кислоты (XCI) [198] и 4-алкиламиноизофталевые кислоты (XCII) [199]. Кроме этого, дополнительное исследование сульфированных алкилантралиновых кислот [например, (LXXXIV)] показало возможность применения этих соединений в указанных составах [200]. Был предложен новый вариант, состоящий в применении циклических соединений (XCIII), полученных обработкой сульфированных ариламидов антралиновой кислоты азотистой кислотой [201]. Эти соединения реагируют со щелочью, находящейся в печатной краске, с образованием диазоаминсоединения. Проявление окраски проводится обычным образом — обработкой паром. Строение выделяющейся при этом соли диазония зависит от природы ариламидной компоненты, использованной в синтезе. Сообщается, что указанные циклические соединения обладают лучшей стабильностью, но неясно, целесообразно ли их делать только для того, чтобы использовать проявление нейтральным паром. Эта система применялась для получения ряда Пологеновых компонент для азонидного крашения. Для дальнейшего упрощения процессов крашения были предложены растворы диазоаминсоединений и азосоставляющих, содержащие добавки, необходимые для получения печатной пасты [202]. Применение таких растворов в подходящем органическом растворителе, например этиленгликоле, сводит получение печатной краски к простому взвешиванию и таким образом исключает возможные ошибки со стороны красильщика, а также освобождает его от работы с твердыми диазоаминсоединениями, которые могут быть неприятны в обращении.

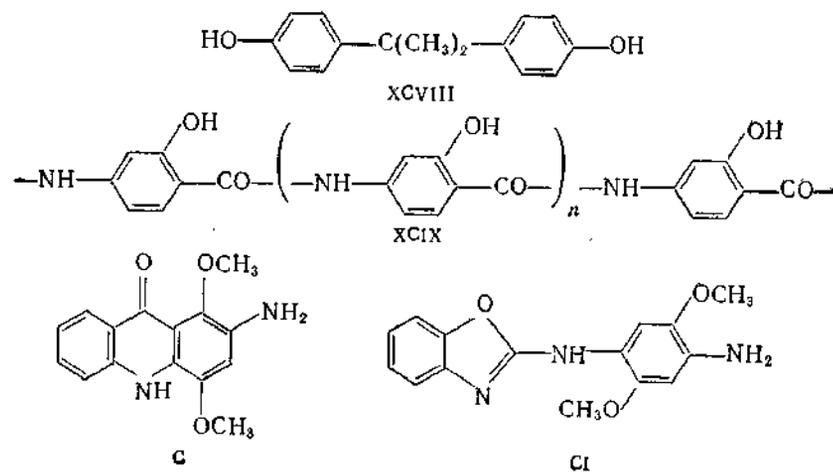
Исследования компонент для азонидного крашения, проводимые, главным образом с целью расширения цветовой гаммы, охватывают широкую область. Важной чертой азонидного крашения является высокая субстантивность, обеспечиваемая ариламидами

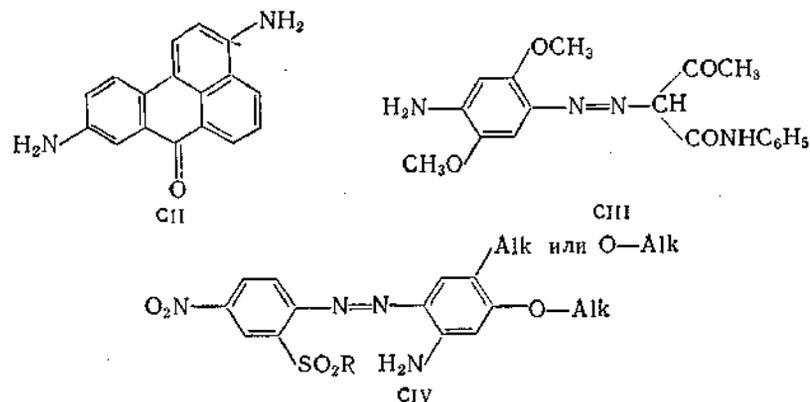
2-окси-3-нафтойной кислоты (Нафтолы). Она зависит от строения ариламина, который конденсируется с 2-окси-3-нафтойной кислотой. Оценка субстантивности может быть проведена по значениям R_f этих соединений с помощью бумажной хроматографии [203]. В литературе приводится большой ряд ариламинов, которые использовались для этой цели. Среди них 5-аминоаценафтен [204], 6-аминоиндазолы [205], 4- и 5-аминобензимидазолы [206] и 2-аминотиофены [207]. 4-Аминодифенил образует очень субстантивный нафтол, способный давать черные и темно-коричневые выкраски с хорошей прочностью [208]. Конденсация 2-окси-3-нафтойной кислоты с 1-аминофенил-3-метил-4-арилазо-5-пиразолонами приводит к Нафтолам (XCIV), которые образуют зеленые цвета с диазотированными 2-алкокси-4-арилазо-1-нафтиламинами [209]. Структура нафтолов изменялась путем использования новых *o*-оксикарбоновых кислот, а также новых ариламинов, при этом цель состояла в получении коричневых оттенков. Например, производные бензотриазола (XCV) [210] и бензонафтофурана [211] (XCVI) применялись в качестве оснований для коричневых красителей. Улучшение свойств коричневых красителей карбазольного ряда было достигнуто применением Нафтола (XCVII) [212]. Однако полученные недавно данные ЯМР-спектроскопии показали, что исходная оксикарбазолкарбоновая кислота является 2 : 1 изомером, а не 2 : 3 производным, как предполагалось ранее [212a—b]:



Существуют примеры классических азонидных азосоставляющих. В качестве желтых компонент часто используют бенз-(4-ацетоацетиламино)-анилид [213] и 2-ацетоацетиламинотнофен [214]. Описан ряд более новых азосоставляющих, например 4,4'-дифенилпропан (XCVIII) [215], который, как указывается, обладает субстантивными свойствами того же порядка, что и простые Нафтолы [216], а также полимерный амид (XCIX), полученный из 4-амино-2-оксибензойной кислоты [217]. Используют 5-ариламино-2-нафтолы [218], включая димерные продукты, полученные из полифункциональных ацилирующих агентов, таких как хлорангидрид терефталевой кислоты [219] и хлористый цианур [220]. Эти соединения так же, как и 8-арилазо-5-амино-2-нафтолы, дают оливковые, коричневые и черные тона [221]. 3-Оксидифениламин [222] или 3-оксидибензофуран [223], применяемые в смесях с Нафтолом, образуют при проявлении бисдиазотированным дианизином глубоко черные оттенки.

Параллельно с изучением азокомпонент исследования проводились в области диазосоставляющих. Сообщается о том, что введение фтора и трифторметильной группы в несложные ариламины, придает яркость оттенку [224]. Интерес к глубокой окраске отражен в применении 2-амино-1,4-диметоксиакридон (C) [225], 4-бензоксазолил-2'-амино-2,5-диметоксианилина (CI) [226] и родственных 4,2'-хинонилпроизводных [227], используемых в качестве диазосоставляющих. Бисдиазотированный диаминобензантрон (CII) [228] образует с Нафтолами синие азонидные красители. Аминоазосоединение (CIII), полученное восстановлением азопроизводного 4-нитро-2,5-диметоксианилина \rightarrow ацетоацетилаид, также дает синие оттенки с Нафтолами [229] и красные окраски с ацетоацетиламидами [230]. Описана серия *o*-аминоазопроизводных строения (CIV) [231] для получения зеленых и коричневых оттенков [232]:

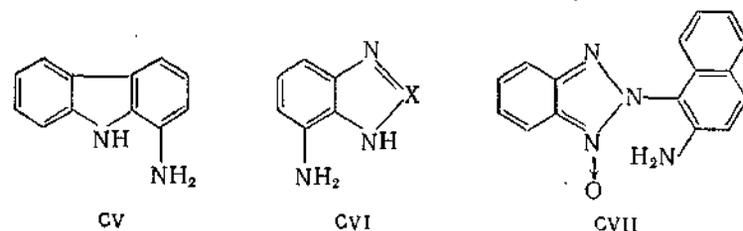




В других классах красителей неоценимым методом для достижения глубоких тонов и высокой светостойкости выкрасок является обработка металлами соответственно замещенных азосоединений. В последние годы значительно возрос интерес к компонентам азонидного крашения, имеющих комплексообразующие группировки. Исследования проводились по двум направлениям. В первом были сделаны попытки использовать в качестве азосоставляющих уже готовые металлические комплексы азосоединений. Первоначально были предложены металлические комплексы простых азопроизводных *o*-аминофенолы \rightarrow резорцин [233]. Например, применялись медные комплексы 4-хлор-2-аминофенол \rightarrow резорцин, которые проявлялись солями диазония с образованием желтовато-коричневых оттенков. Исследованы другие варианты, которые включали использование продуктов азосочетания гетероциклические амины \rightarrow резорцин [234], например медные комплексы соединения 7-амино-5-хлорбензимидазол \rightarrow резорцин, дающие с солями диазония коричневые и черные цвета. Медные комплексы продуктов *o*-аминофенолы \rightarrow 2,4-диоксибензофенон также образуют с солью диазония коричневые оттенки [235]. Этот метод пока находит ограниченное применение, вероятно, из-за того, что используемые азосоставляющие имеют слишком низкую субстантивность по сравнению с требуемой в азонидном крашении.

В другом методе используют подходящие диазокомпоненты, содержащие в орто-положении к аминогруппе заместитель, способный участвовать в комплексообразовании с металлом. Их применяют с Нафтолами и получаемую выкраску подвергают обработке металлом. Этот метод является более удачным и три таких диазосоставляющих выпускаются фирмой Hoechst [236]. Первая дает глубокие зеленые оттенки, а две другие — образуют коричневые. Указанные цвета получаются при последующей обработке различными металлами, включая медь, хром и кобальт. В патентной литературе опубликованы различные амины гетероциклического ряда,

которые предложено использовать в этих целях [237]. Среди них аминокарбазол (CV) [238], 7-аминобензимидазолы (CVI; $\text{X} = \text{CH}$) и 7-аминобензотриазолы (CVI; $\text{X} = \text{N}$) [239], окиси триазолов (CVII) [240], которые дают после металлирования темные, преимущественно коричневые оттенки:



Привлекала внимание также фталоцианиновая система с ее превосходными оттенками и светостойкостью. В связи с этим изыскивались новые пути использования указанного хромофора. В азонидном крашении был разработан метод введения остатка фталоцианина меди в азокомпоненту, который включает либо обработку аминометаллфталоцианинов [241] diketеном и образование таким образом ряда ацетоацетиламинометильных групп [242], либо конденсацию фталоцианинсульфохлаорида с аминацетоацетанилидом, аминопиразолоном или аминафтолом [243]. Если построенная таким образом система содержит остаток ацетоацетанилида или пиразолона, то могут получаться зеленые оттенки [244]. По всей вероятности, Нафтол AS-FGGR для зеленого цвета и Рапидоген бриллиантовый зеленый N-16G содержат азосоставляющие такого типа.

Синтетические волокна

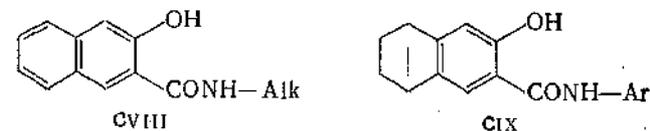
Появление синтетических волокон вызвало необходимость развития специальных классов красителей для их крашения. Особенно широкое применение для этих целей получили Дисперсные красители, которые пригодны для большинства синтетических волокон. Более того, некоторые синтетические материалы окрашиваются только ими. Для проникновения в синтетическое волокно Дисперсные красители должны иметь небольшой молекулярный вес, и в связи с этим первоначально возникли трудности с получением красителей глубокого цвета — голубых и черных. Для получения этих оттенков были разработаны процессы азонидного крашения синтетических волокон. В основе азонидного крашения хлопка лежит высокая субстантивность многих Нафтолов AS, которые превосходно выбираются из щелочного раствора гидрофильным хлопковым волокном. Естественно, что в случае гидрофобных синтетических волокон такие процессы идти не могут. Например, полиэфирные волокна поглощают только дисперсные нерастворимые в воде

органические соединения. Из компонент, применяемых в азонидном крашении, очевидно только амин может удовлетворительно выбираться волокном. Впервые это было использовано в «обратном» методе азонидного крашения, в котором амин адсорбировался волокном, диазотировался на нем и затем проявлялся обработкой азосоставляющей. Этот процесс, осуществленный на ацетате целлюлозы, был первым широко применяемым методом азонидного крашения. Однако в дальнейшем удалось получить азосоставляющие, способные адсорбироваться синтетическими волокнами. Для этого вместо Нафтолов AS стали использовать тонкодисперсную 2-окси-3-нафтойную кислоту, которая может удовлетворительно адсорбироваться при $\text{pH} = 3,5$ с последующим проявлением цвета. В случае нейлона этот метод позволяет получить прочные к мокрым обработкам выкраски и достичь удовлетворительного застила полосатости ткани. Проведение диазотирования на нейлоне оказалось трудным и это послужило в дальнейшем препятствием в использовании такого процесса. Логическое развитие метода привело к созданию процесса, использующего дисперсные смеси составы амина и 2-окси-3-нафтойной кислоты. После поглощения этих двух компонент, адсорбированный амин диазотируется и происходит образование красителя. Наряду с явным преимуществом, этот метод имеет недостаток, который заключается в образовании смол в исходной ванне в результате взаимодействия основного амина с кислотной азосоставляющей. Это сделало необходимым переход к двухванному адсорбционному процессу, в котором поглощение волокном каждой из компонент проводится в различных аппаратах. Такой процесс положил начало обращенному методу азонидного крашения, применяемому для синтетических волокон. Он был использован для крашения ацетата целлюлозы, нейлона, триацетата целлюлозы и полиэфирных волокон. Одновременно с этим удалось улучшить однованный процесс. В новом методе для адсорбции использовались азосоставляющие и диазоаминосоединение, не содержащие групп, придающих растворимость в воде, а проявление окраски проводилось обработкой паром [245]. Подходящие диазоаминосоединения могли быть получены реакцией диазотированного ариламина с вторичными аминами, например диэтиламина [246], диэтаноламином [247] или дианамидом и гуанидином [248]. Этот модифицированный однованный процесс остается наиболее пригодным методом азонидного крашения большого ряда синтетических волокон.

Дальнейшие усовершенствования в обоих указанных однованных методах достигнуты использованием переносчиков типа диэтилфталата, тетрагидронафталина [249] и арилбензоатов [250], которые способствуют адсорбции азосоставляющих. Это делает возможным большой выбор азосоставляющих и позволяет, в частности, применять в таких процессах ариламины 2-окси-3-нафтойной

кислоты. Применение высокой температуры в случае полиэфирного волокна также расширило выбор азосоставляющих, используемых в однованном методе.

В патентной литературе приводятся общепринятые комбинации для получения глубоких оттенков, которые иллюстрируют указанные методы. Некоторые патенты используют в качестве азосоставляющих аминазосоединения, которые обладают хорошим сродством к полиэфирному волокну при высоких температурах [251]. Кроме этого, рекомендуется ряд новых азосоставляющих, например алкиламины 2-окси-3-нафтойной кислоты (CVIII) [252] и ариламины 2-окси-3-тетрагидронафтойной кислоты (CIX) [247], которые легко адсорбируются волокном:



Для применения на волокне предложены специфические азосоставляющие, содержащие аминогруппу, которые диазотируются и самосочетаются [253]. Описана реакция нитрозосоединения с амином на полиэфирном волокне, используемая для получения черного цвета [254].

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Campbell, A. W. Henderson, D. Taylor, J. Chem. Soc., 1281 (1953).
2. D. J. W. Bullock, C. W. N. Cumber, A. I. Vogel, J. Chem. Soc., 5316 (1965).
3. D. L. Beveridge, H. H. Jaffé, J. Am. Chem. Soc., 88, 1948 (1966).
4. G. Zimmerman, L.-Y. Chow, U.-J. Paik, J. Am. Chem. Soc., 80, 3528 (1958).
5. E. Fischer, J. Am. Chem. Soc., 82, 3249 (1960).
6. D. Schulte-Frohlinde, Lieb. Ann., 612, 131 и 138 (1957).
7. M. Frankel, R. Wolovsky, E. Fischer, J. Chem. Soc., 3441 (1955).
8. E. R. Champin, R. L. Fyans, Am. Dyestuff Rep., 54, 1000 (1965); P. Bassignana, C. Cogrossi, Tetrahedron, 20, 2361 (1964).
9. H. Hacker, Spectrochim. Acta, 21, 1989 (1965).
10. B. L. Kaul, P. M. Nair, A. V. Rama Rao, K. Venkataraman, Tetrahedron Lett., 32, 3897 (1966).
11. A. E. Луцкий, Л. А. Кочергина, Б. А. Задорожный, ЖОХ, 30, 4080 (1960).
12. Y. Matsunaga, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 308 (1956); C. A., 50, 12572h (1956).
13. A. Burawoy, A. G. Salem, A. R. Thompson, J. Chem. Soc., 4793 (1952).
14. K. J. Morgan, J. Chem. Soc., 2151 (1961); D. Hadzi, там же, 2143 (1956).
15. E. Fischer, Y. F. Frei, J. Chem. Soc., 3159 (1959).
16. H. E. Fierz-David, L. Blangey, E. Merian, Helv. Chim. Acta, 34, 846 (1951).
17. J. N. Ospenson, Acta Chem. Scand., 5, 491 (1951).
18. G. M. Badger, R. G. Buttery, J. Chem. Soc., 614 (1956); E. Sawicki, J. Org. Chem., 22, 743 (1957).
19. P. E. Gagnon, J. L. Boivin, R. N. Jones, Canad. J. Chem., 31, 1025 (1953); D. Biquard, M. P. Grammaticakis, Bull. Soc.-Chim. France, 8, 246 (1941).
20. W. Pelz, W. Z. Uschel, H. Schellenberger, L. Loifler, Angew. Chem., 72, 967 (1960).
21. F. A. Snaveley, W. S. Trahanovsky, F. H. Suydam, J. Org. Chem., 27, 994 (1962).

21. R. Jones, A. J. Ryan, S. Sternhill, S. E. Wright, *Tetrahedron*, **19**, 1497 (1963); S. Toda, *Nippon Kagaku Zasshi*, **80**, 402 (1959); C. A., **55**, 4150 (1961). — 22. Y. Yagi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, № 5, 487, 492, 500, 506, 512 (1963); C. A., **60**, 4964d (1964). — 23. L. A. Summers, P. F. H. Freeman, D. J. Shields, *J. Chem. Soc.*, 3312 (1965). — 24. D. L. Ross, E. Reissner, *J. Org. Chem.*, **31**, 2571 (1966). — 25. Z. J. Allan, J. Podstata, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **25**, 1337 (1960). — 26. S., англ. пат. 643054. — 27. J. H. Collins, H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4708 (1962). — 28. G. E. Lewis, *J. Org. Chem.*, **25**, 2193 (1960). — 29. G. E. Lewis, *Tetrahedron*, **10**, 129 (1960); M. Isaks, H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2209 (1964). — 30. S. Hühig, H. Balli, K. H. Fritsch и др., *Angew. Chem.*, **70**, 215 (1958); S. Hühig, H. Balli, F. Brühnen и др., там же, **74**, 818 (1962).

31. S. Hühig, W. Brenninger, H. Geiger и др., *Angew. Chem.*, **80**, 343 (1968). — 32. F. Suckiull, H. Dittmer, *Chimia (Aarau)*, **15**, 137 (1961); FBy, англ. пат. 887262. — 33. O. A. Stamm, H. Zollinger, *Chimia (Aarau)*, **15**, 535 (1961). — 34. M. Christen, L. Funderbuck, E. A. Halevi, G. E. Lewis, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **49**, 1376 (1966). — 35. Y. Ogata, Y. Takagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3591 (1958). — 36. K. H. Pausacker, J. G. Scoggie, *J. Chem. Soc.*, 4003 (1954); E. Baer, A. L. Tosoni, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2857 (1956). — 37. S. M. Mehta, M. V. Vakilwala, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 563 (1952). — 38. M. Z. Barakat, M. F. Abdel-Wahab, M. M. El-Sadr, *J. Chem. Soc.*, 4685 (1956); O. H. Wheeler, D. Gonzalez, *Tetrahedron*, **20**, 189 (1964); O. H. Wheeler, *Chem. Ind.*, 1769 (1965). — 39. J. Burdon, C. J. Morton, D. F. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 2621 (1965). — 40. А. П. Терентьев, Я. Д. Могилянский, ДАН СССР, **103**, 91 (1955); K. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 777, 780 (1959); C. A., **55**, 1974ie (1961).

41. L. T. Allan, G. A. Swan, *J. Chem. Soc.*, 3892 (1965). — 42. H. Esser, K. Rastädter, G. Reuter, *Ber.*, **89**, 685 (1956). — 43. C. H. Giles, J. J. Greczek, *Textile Res. J.*, **32**, 506 (1962). — 44. C. F. Goldthwaite, R. D. Kirby, *Am. Dyestuff Rep.*, **55**, 625 (1966). — 45. C. McNeil, *J. Soc. Dyers Colourists*, **76**, 272 (1960). — 46. J. C. Brown, *J. Soc. Dyers Colourists*, **76**, 536 (1960). — 47. J. Stánek, *J. Soc. Dyers Colourists*, **78**, 326 (1962); C. D. Johnson, L. A. Telesz, там же, стр. 496. — 48. G. H. Rettie, C. G. Haynes, *J. Soc. Dyers Colourists*, **80**, 629 (1964). — 49. L. Nicholas, J. Mansel, *Chim. Anal. (Paris)*, **42**, 171 (1960); C. A., **54**, 16287i (1960). — 50. F. M. Arshid, N. F. Desai, C. H. Giles, G. K. McLintock, *J. Soc. Dyers Colourists*, **69**, 11 (1953).

51. Б. М. Богословский, ЖПХ, **28**, 659 (1959). — 52. J. B. Dickey, E. V. Towne, D. G. Hedberg и др., *Am. Dyestuff Rep.*, **54**, 596 (1965). — 53. J. B. Dickey, E. V. Towne, M. S. Bloom, B. H. Smith, D. G. Hedberg, *J. Soc. Dyers Colourists*, **74**, 123 (1958). — 54. J. B. Dickey, E. V. Towne, M. S. Bloom и др., *J. Org. Chem.*, **24**, 187 (1959). — 55. G. D. Broadhead, P. L. Ranson, *J. Chem. Soc.*, 367 (1955). — 56. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, *Усп. хим.*, **27**, 3 (1958). — 57. G. R. Kloos, *Proc. Chem. Soc.*, 565 (1961). — 58. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Т. В. Никитина, Н. И. Кузнецова, *Изв. АН СССР, Отд. хим. наук*, № 12, 2120 (1965). — 59. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Т. В. Никитина, ДАН СССР, **138**, 1118 (1961). — 60. J. Jarkovsky, Z. J. Allan, *Angew. Chem.*, **75**, 979 (1963).

61. R. A. Close, T. S. West, *Talanta*, **5**, 221 (1960). — 62. А. М. Лукин, К. А. Смирнова, Г. Б. Заварихина, ЖАХ, **18**, 444 (1963). — 62a. C. V. Stead, *J. Chem. Soc.* (в печати). — 63. Gy, англ. пат. 980232. — 64. UCC, англ. пат. 882602. — 65. UCC, англ. пат. 894415. — 66. UCC, англ. пат. 882066. — 67. CIBA, англ. пат. 705959. — 68. FBy, англ. пат. 917725. — 69. Gy, англ. пат. 831843. — 70. Gy, англ. пат. 878129.

71. Gy, англ. пат. 739934; S, англ. пат. 922162. — 72. S, англ. пат. 953544. — 73. Gy, англ. пат. 715549. — 74. Gy, англ. пат. 695768; FBy, англ. пат. 769618. — 75. Gy, англ. пат. 828698. — 76. S, англ. пат. 660056. — 77. Gy, англ. пат. 905383. — 78. S, англ. пат. 924995. — 79. Gy, англ. пат. 864742. — 80. S, англ. пат. 850844.

81. Gy, англ. пат. 886629. — 82. G, англ. пат. 877180. — 83. Gy, англ. пат. 840182. — 84. S, англ. пат. 756624. — 85. ICI, англ. пат. 1037648. — 86. CIBA, англ. пат. 818957. — 87. FBy, англ. пат. 806938, 918366. — 88. S, англ. пат. 716007. — 89. ICI, англ. пат. 732121. — 90. CIBA, англ. пат. 705961.

91. FBy, англ. пат. 732949. — 92. Gy, англ. пат. 725814. — 93. ICI, англ. пат. 913670. — 94. Gy, англ. пат. 727199. — 95. S, англ. пат. 756296. — 96. Gy, англ. пат. 8444427, 868474; FBy, англ. пат. 888499. — 97. ICI, англ. пат. 791443; англ. пат. 995368. — 98. ICI, англ. пат. 706427, 706857; англ. пат. 993756. — 99. FBy, англ. пат. 810246. — 100. FBy, англ. пат. 805777.

101. BASF, англ. пат. 858562. — 102. Crompton & Knowles Corp, англ. пат. 985160. — 103. Crompton & Knowles Corp., англ. пат. 1053313. — 104. Crompton & Knowles Corp, англ. пат. 1090945. — 105. Crompton & Knowles Corp., англ. пат. 1035916. — 106. ICI, англ. пат. 761468. — 107. G, англ. пат. 1031482. — 108. G, англ. пат. 1031535. — 109. G, англ. пат. 1031536. — 110. CN, фр. пат. 1392484.

111. BASF, англ. пат. 975356. — 112. Fran, англ. пат. 937864. — 113. A. R. Smith, *J. Soc. Dyers Colourists*, **77**, 416 (1961). — 114. *Am. Dyestuff Rep.*, **43**, 6 (1954). — 115. W. Ingamells, *J. Soc. Dyers Colourists*, **79**, 65f (1963). — 116. CIBA, англ. пат. 814391; NAC, англ. пат. 944072. — 117. CIBA, англ. пат. 810927. — 118. NAC, англ. пат. 1023799; FBy, англ. пат. 1073220. — 119. FBy, англ. пат. 853013; Bayer, англ. пат. 1081797. — 120. FBy, англ. пат. 713217, 727421, 784622; CIBA, англ. пат. 846487; Althouse Chem. Co., пат. США 2795577, 2795578.

121. Gy, англ. пат. 817871. — 122. CCC, пат. США 2877218. — 123. S, англ. пат. 757927. — 124. S, англ. пат. 713580. — 125. FBy, англ. пат. 879635. — 126. CIBA, англ. пат. 672400; S, англ. пат. 717000, 762844, 766015; Gy, англ. пат. 824327. — 127. H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1597, 1617, 1623 (1955). — 128. V. Chmatal, Z. J. Allan, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **30**, 1205 (1965). — 129. S, англ. пат. 1107597. — 130. S, англ. пат. 1117774.

131. BASF, англ. пат. 785101, 870698; FH, англ. пат. 858556. — 132. CFM, англ. пат. 796790; YDC, англ. пат. 854957. — 133. CFM, англ. пат. 703446, 743957, 1019467, 1105350; Crompton & Knowles Corp, пат. США 2935507. — 134. FBy, англ. пат. 830920, 844419. — 135. ICI, англ. пат. 785038, 785457. — 136. ICI, англ. пат. 761776, 786567, 787646. — 137. ICI, англ. пат. 747872, 786745. — 138. S, англ. пат. 695758; CIBA, Брит. пат. 708663, 784879, 807575; Westminster Bank, Брит. пат. 977710. — 139. CIBA, англ. пат. 697136, 733361. — 140. ICI, англ. пат. 668474.

141. CIBA, англ. пат. 760347, 784613. — 142. CIBA, англ. пат. 1021944. — 143. Fran, англ. пат. 866443. — 144. CIBA, англ. пат. 674707, 756190, 824284; Gy, англ. пат. 710797, 786918, 886576; ICI, англ. пат. 740570, 744930, 742731, 745082, 748611; FBy, англ. пат. 845491, 983882. — 145. Gy, англ. пат. 840898; CFM, англ. пат. 944416. — 146. CIBA, англ. пат. 766014. — 147. CIBA, англ. пат. 746877. — 148. S, англ. пат. 792734; Gy, англ. пат. 1076727. — 149. G, англ. пат. 700701. — 150. S, англ. пат. 727745, 760705, 775320, 791532, 794366.

151. CIBA, англ. пат. 778233. — 152. CIBA, англ. пат. 777200. — 153. S, англ. пат. 736180. — 154. CFM, англ. пат. 820990. — 155. Gy, англ. пат. 755571. — 156. S, англ. пат. 799925, 809279. — 157. S, англ. пат. 793086. — 158. S, англ. пат. 687328, 771331; CIBA, Брит. пат. 710734; FBy, Брит. пат. 897437. — 159. FBy, англ. пат. 954100. — 160. FBy, англ. пат. 879235.

161. FBy, англ. пат. 901927. — 162. FBy, англ. пат. 872685. — 163. FBy, англ. пат. 802098. — 164. FBy, англ. пат. 818008. — 165. FBy, англ. пат. 907382. — 166. FBy, англ. пат. 907383. — 167. FBy, англ. пат. 907384. — 168. FBy, англ. пат. 885042. — 169. FBy, англ. пат. 820472. — 170. FBy, англ. пат. 837996.

171. FBy, англ. пат. 864276. — 172. FBy, англ. пат. 841413. — 173. FBy, англ. пат. 875672. — 174. FBy, англ. пат. 901900. — 175. CIBA, англ. пат. 684527, 744829, 781484; S, англ. пат. 695748, 733747, 775048, 835490, 839673; FBy, англ. пат. 819841. — 176. S, англ. пат. 698008, 701709, 731199, 733452, 738598. — 177. CIBA, англ. пат. 697416; S, англ. пат. 786663. — 178. S, англ. пат. 692465, 726726; CIBA, англ. пат. 701241, 820950, 823064; Gy, англ. пат. 721486, 813646. — 179. CIBA, англ. пат. 679604. — 180. Gy, англ. пат. 685104, 825431, 828826; S, англ. пат. 722949, 766381; CIBA, англ. пат. 744406, 902228; Fran, англ. пат. 875654, 942151.

181. CIBA, англ. пат. 744666. — 182. S, англ. пат. 723637; Gy, англ. пат. 774682. — 183. FBy, англ. пат. 936895. — 184. CIBA, англ. пат. 695330, 719363, 774916, 806050. — 185. CIBA, англ. пат. 756599, 781086. — 186. CIBA, англ. пат. 823053. — 187. CIBA, англ. пат. 677204. — 188. ICI, англ. пат. 753573, 760710. — 189. ICI, англ. пат. 748507, 757727, 760595. — 190. Gy, англ. пат. 822096.

191. B. Jomain, J. Soc. Dyers Colourists, 69, 661 (1953); P. Petitcolas, G. Thiriot, Teintex, 26, 693 (1961); W. Siegrist, там же, стр. 887; W. Siegrist, Textil-Rundschau, 16, 184 (1961). — 192. Fran, англ. пат. 729157, 766730, 866510. — 193. C. Streck, Am. Dyestuff Rep., 53, 865 (1964). — 194. Fran, англ. пат. 740759, 771070; CIBA, англ. пат. 795339; FBy, англ. пат. 808262; FH, англ. пат. 897738. — 195. FBy, англ. пат. 864829. — 196. FBy, англ. пат. 907817. — 197. RL, англ. пат. 947603. — 198. FBy, англ. пат. 913100. — 199. Fran, англ. пат. 766609. — 200. FBy, англ. пат. 762269, 771812, 778928, 788689, 788689, 843241.

201. Instytut Barwnikow i Polyproduktow, англ. пат. 966243. — 202. Fran, англ. пат. 900402. — 203. S. Plesnik, I. Serpciansky, Sb. Ved. Praci. Vysoka Skola Chem. Technol., Pardubice, Part 1, 89 (1961); C. A., 58, 5821h (1963). — 204. K. Murata, H. Mitoguchi, Hiroshima Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku, 10, 69 (1961); C. A., 56, 1556e (1962). — 205. ICI, англ. пат. 707897; FH, пат. 864228. — 206. FH, англ. пат. 978094, 996075. — 207. CCC, пат. США 2625542. — 208. T. Maki, K. Obayashi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 55, 401 (1952); C. A., 48, 1005g (1954). — 209. FH, англ. пат. 759353. — 210. CCC, пат. США 2675376.

211. CCC, пат. США 2893986. — 212. FBy, англ. пат. 851538. — 212a. R. L. M. Allen, P. Hampson, частное сообщение, 1968. — 212b. B. S. Joshi, V. N. Kamat, D. F. Rane, J. Chem. Soc., C, 1518 (1969). — 212в. M. R. R. Bhagwanth, A. V. Rama Rao, K. Venkataraman, Indian J. Chem., 7, 1065 (1969). — 213. CIBA, англ. пат. 821029. — 214. CCC, Пат. США 2625541. — 215. В. Н. Клюев, Л. А. Догадкина, Изв. вузов. Технология текст. пром., № 5, 113 (1961). — 216. В. Н. Клюев, Т. С. Мешкова, Изв. вузов. Технология текст. пром., № 3, 113 (1960). — 217. CCC, пат. США 2841575. — 218. CIBA, англ. пат. 700024. — 219. FH, англ. пат. 706586. — 220. FH, англ. пат. 718560.

221. Hooker Chemical Corp., англ. пат. 893216. — 222. FH, англ. пат. 900854. — 223. FH, англ. пат. 897738. — 224. K. Inukai, K. Hosokawa, Kogyo Kagaku Zasshi, 59, 441 (1956); C. A., 52, 2412c (1958); J. Nishino, N. Kuroki, K. Konishi, там же, 62, 709 (1959); C. A., 57, 13921g (1962); FH, англ. пат. 866781. — 225. CCC, пат. США 2725375. — 226. CCC, пат. США 2725377. — 227. CCC, пат. США 2725376. — 228. CCC, пат. США 2821533. — 229. FH, англ. пат. 780484. — 230. FH, англ. пат. 760574, 770046.

231. FH, англ. пат. 850317, 896111. — 232. FH, англ. пат. 860995, 893166, 896112, 905040. — 233. G, пат. США 2515743; Fran, англ. пат. 830970. — 234. Fran,

англ. пат. 806166, 1062776. — 235. FH, англ. пат. 893574. — 236. D. Gross, Textil-Praxis, 15, 1046 (1960); W. Staab, Melliand Textilber., 44, 978 (1963). — 237. FH, англ. пат. 974108, 976082, 976399, 996242. — 238. FBy, англ. пат. 939454. — 239. FH, англ. пат. 973356. — 240. FH, англ. пат. 951452, 973884.

241. FBy, англ. пат. 717137, 724212. — 242. FBy, англ. пат. 858070. — 243. FBy, англ. пат. 811221. — 244. FBy, англ. пат. 811222. — 245. ICI, англ. пат. 539195, 712414. — 246. FBy, англ. пат. 874118. — 247. FH, англ. пат. 833669. — 248. ICI, англ. пат. 730653. — 249. FH, англ. пат. 872948. — 250. FH, англ. пат. 824269.

251. FH, англ. пат. 874025, 876000, 896605, 910026. — 252. FH, англ. пат. 809221. — 253. FH, англ. пат. 863329. — 254. DuP, пат. США 3081141.

Глава XLIX

ХИМИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ
КРАСИТЕЛЕЙ

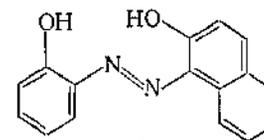
Р. Прайс

Исследовательский центр отдела красителей фирмы ICI,
Манчестер, Англия

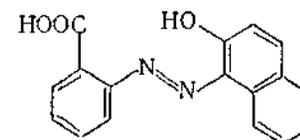
ВВЕДЕНИЕ

Одной из примечательных черт современной химии является постоянно возрастающий научный и технический интерес к металлическим комплексам органических соединений. Эти вещества особенно широко используются в катализе, биологии, технологии красителей и пигментов. В этих областях в течение последних нескольких десятилетий достигнут значительный прогресс. Подтверждением важности металлических комплексов в последней из названных отраслей является большое разнообразие металлических производных красителей и пигментов, которые используются в практике. Эти соединения включают медные, хромовые и кобальтовые комплексы *o,o'*-диоксиазо- (I), *o*-карбоксо-*o'*-оксиазо- (II) и *o*-амино-*o'*-оксиазокрасителей (III); различные металлические лаки *o*-оксиазосоединений (IV), медные комплексы арилазо-8-оксихинолинов (V) и арилазосалицилальдоксимов (VI), хромовые комплексы арилазосалициловой кислоты (VII), железные комплексы нитрознафтолов (VIII) и нитрозооксинидазолов (IX), медные, никелевые и железные комплексы нитрозированных арилазорезорцинов (X) и (XI), медные, хромовые и кобальтовые комплексы формазанов [например, (XII)], а также медный комплекс фталоцианина (XIII).

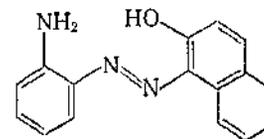
На протяжении всей истории синтетических красителей одна из задач химиков заключалась в упрощении работы красильщика путем улучшения методов крашения и достижения воспроизводимых результатов. Хорошим примером достигнутых успехов являются хромсодержащие комплексы красителей. Развитие этих производных привело к вытеснению металлируемых красителей, которые применялись для крашения шерсти по предварительной протраве, обработкой металлами на волокне в однованном процессе (метахромовый процесс) или последующей обработкой солями металлов (послехромовый процесс). Хотя с помощью этих методов получались выкраски с превосходной прочностью, достижение воспроизводимых результатов, особенно в послехромовом процессе осложнялось изменением оттенка при металлизации.



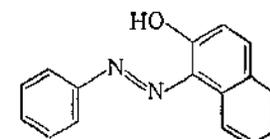
I



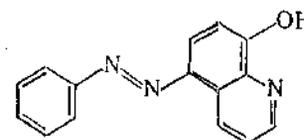
II



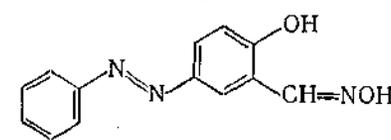
III



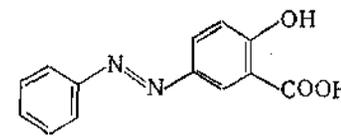
IV



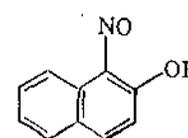
V



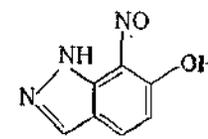
VI



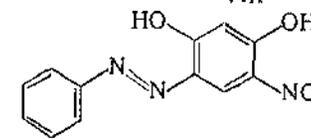
VII



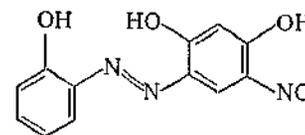
VIII



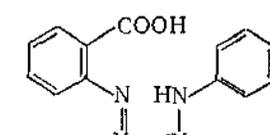
IX



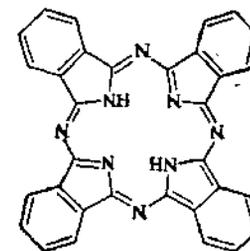
X



XI

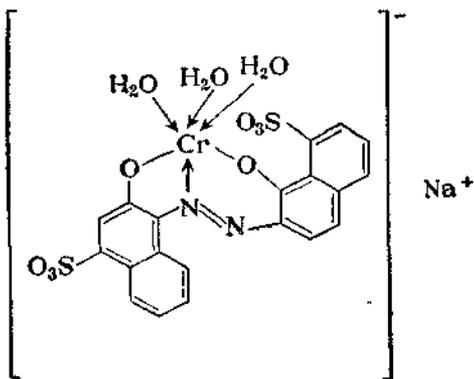


XII

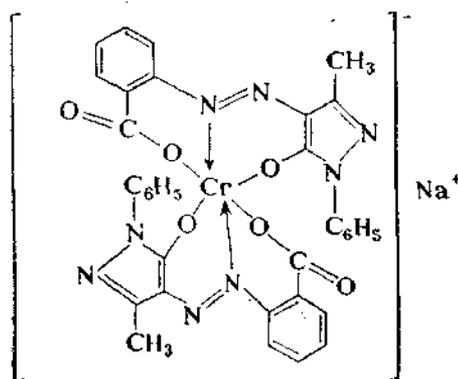


XIII

Первый шаг в достижении этого успеха был сделан еще в 1919 г., когда фирмы CIBA (Швейцария) и IG (Германия) ввели в практику Неолановые и Палатиновые прочные красители, представляющие собой хромовые комплексы азокрасителей состава 1:1, например (XIV). Хотя красители этого типа еще широко используются, основной их недостаток заключается в необходимости сильнокислой ванны при крашении шерсти, что приводит к повреждению волокна и нарушению его мягкости.



XIV



XV

В конце 1930 г. немецкие химики предложили небольшое число хромовых комплексов состава 2:1 [например, (XV)] и кобальтовых комплексов для окраски нейлона.

Преимущество таких красителей заключается в том, что крашение нейлона можно проводить в почти нейтральной ванне. Для крашения шерсти использовалась умеренно кислая ванна, которая не приводит к повреждению мягкости волокна. Однако в последнем

случае растворимость этих комплексов была недостаточной и в 1949 г. фирма Geigy ввела первый образец 2:1 хромового комплекса, имеющего повышенную растворимость, которая обеспечивалась наличием неионных групп. Этот комплекс был первым Иргалановым красителем, которые представляют собой хромовые и кобальтовые комплексы (2:1) соединений, содержащих метилсульфонильные группы и рекомендуются для получения прочных окрасок на шерсти из нейтральных или слабокислых ванн. Развитие этого направления хорошо иллюстрируется литературой [1] и послужило предметом превосходного обзора Шетти [2]. Затем появились другие промышленные красители, которые красят из нейтральных ванн и являются хромовыми и кобальтовыми комплексами азокрасителей (2:1), содержащих придающие растворимость группы неионного характера, например сульфамидные остатки.

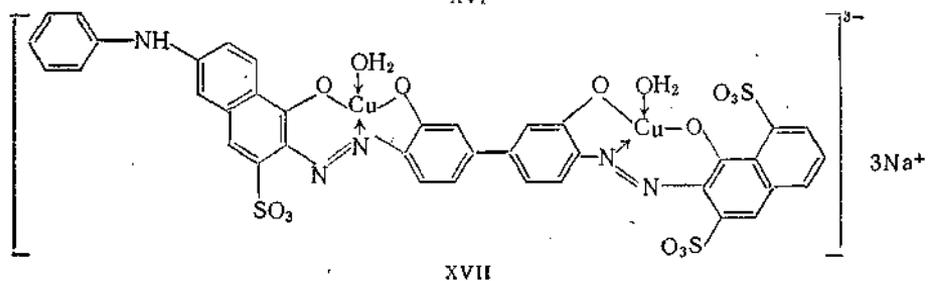
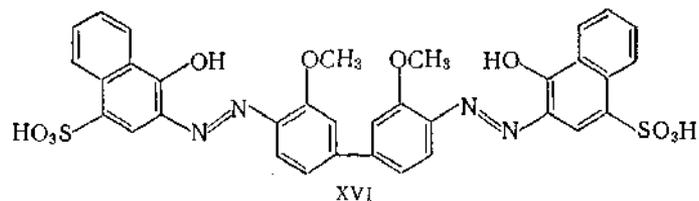
Дальнейший прогресс последовал после открытия [3] реакции хромовых комплексов красителей (1:1) со второй молекулой азокрасителя, не содержащей металла, с образованием хромовых комплексов (2:1). В соответствии с этим для получения несимметричных хромовых комплексов (2:1), содержащих одну сульфогруппу, хромовые комплексы красителей (1:1) обрабатывают эквимолекулярным количеством отличного по строению металлizable азокрасителя [4]. Несимметричные комплексы красят шерсть из нейтральных или слабокислых ванн и дают выкраски с хорошей прочностью. Кроме расширения цветовой гаммы этот способ позволяет получать красители достаточно растворимые в воде и обладающие хорошими красящими свойствами, не применяя при этом относительно дорогих промежуточных продуктов, содержащих сульфамидные или алкилсульфонильные группы.

Совсем недавно фирмой ICI [5] выпущены Проциланы, которые являются хромовыми комплексами (2:1), содержащими активные к волокну группы. Такие красители образуют с шерстью химическую связь и дают прочные к мокрым обработкам выкраски, стойкость которых выше, чем в случае применения металлосодержащих комплексов, не содержащих активные группы. Получаемые выкраски особенно прочны к многократной стирке и жестким мокрым обработкам, например мокрой decatировке ткани.

Хромовые и кобальтовые комплексы азокрасителей (2:1) не имеют или обладают незначительным сродством к целлюлозным волокнам и еще совсем недавно их применение ограничивалось крашением шерсти и нейлона. Однако с внедрением фирмой ICI Проционовых активных красителей, их стали применять для печати на целлюлозных волокнах; окраски имеют очень высокую прочность к свету и мокрым обработкам.

Заметный прогресс достигнут в области медных комплексов азокрасителей [6]. В течение многих лет было известно, что

светостойкость таких красителей, как (XVI) может быть повышена последующей обработкой солями меди, но при многократной стирке светопрочность падает. Это объясняется недостаточной устойчивостью медных комплексов, образующихся на волокне при использовании метода последующей обработки выкраски солями металла. Красители, содержащие *o*-алкокси-*o'*-оксиазогруппировки могут деметилироваться при омеднении и давать медный комплекс, соответствующий *o,o'*-диоксиазопроизводному, который весьма устойчив. Однако в относительно мягких условиях, используемых при процессе последующего омеднения, деметилирования не происходит и образующиеся продукты являются комплексами, в которых азосоединение играет роль бидентатного (*o*-оксиазо-) или слабого тридентатного (*o*-метокси-*o'*-оксиазо-) лиганда. Такие комплексы неустойчивы к многократной стирке:



В этом обзоре широко используется термин «устойчивость» и для того чтобы избежать смысловой путаницы, необходимо некоторое пояснение. Утверждение, что данный металлический комплекс красителя термодинамически не стабилен, а под этим подразумевается, что он подвергается деметаллизации в условиях красильной ванны или в процессе последующих обработок. Например, медные комплексы *o*-оксиазокрасителей являются термодинамически устойчивыми соединениями, которые могут быть перекристаллизованы без изменения структуры из различных растворителей. Однако они легко деметаллизируются в относительно мягких условиях и вследствие этого непригодны в качестве красителей.

В развитие этих работ было выпущено большое число водорастворимых медных комплексов тридентатных азокрасителей, на-

пример Сириусовый супра синий FBGL (Bayer) (XVII). Такие красители в основном очень неустойчивы к свету, однако по отношению к стирке обладают лишь умеренной прочностью, вследствие растворимости комплексов. Эта проблема решена в случае Медного бензопрочного (IG), Копрантиновых (CIBA) и Купрофениловых (Geigy) красителей, которые применяются как обычные Прямые красители для хлопка и превращаются в нерастворимые медные комплексы на волокне последующей обработкой солью меди. Однако недостаток красителей этого типа состоит в том, что образование медного комплекса во многих случаях сопровождается значительным изменением цвета, что затрудняет получение стандартной окраски. Дальнейшие исследования в этой области достигли вершины с получением медных комплексов красителей, содержащих активные к волокну группы. Примером могут служить некоторые представители Прочных красителей фирмы ICI, которые дают на целлюлозных волокнах выкраски с превосходной прочностью к свету и мокрым обработкам.

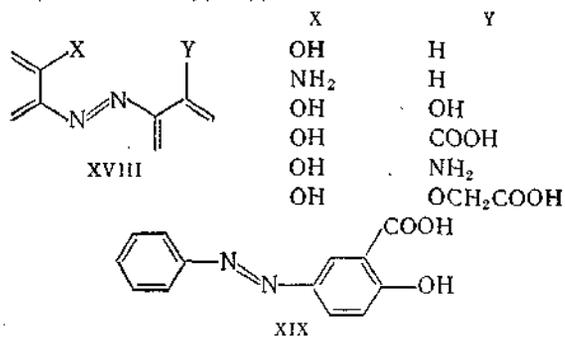
Одна из интересных областей применения металлируемых красителей состоит в крашении полипропилена. Полипропилен является очень гидрофобным волокном, не содержащим групп, способных образовать связь с красителем, и вследствие этого не может быть окрашен обычными красителями. По прогнозу [7] только в США потребность полипропилена в 1970 г. может достичь 80—90 тыс. т. В связи с этим производители красителей прилагают большие усилия для решения этой проблемы. Одно из таких решений базируется на использовании водорастворимых металлируемых красителей, фиксируемых на волокне благодаря образованию связи с небольшим количеством солей металлов, которые ранее использовались в качестве катализаторов или добавок при получении полипропилена [8]. Патентная литература по этому вопросу охватывает кроме антрахиноновых большое число других металлируемых красителей в сочетании с различными металлами, из которых наиболее подходящим является никель.

Цель данного обзора не состоит в детальном рассмотрении истории и технологии металлических комплексов красителей, так как по этому вопросу имеются исчерпывающие данные [2, 9, 9а, б]. Предметом обсуждения служат успехи, иллюстрирующие значение многочисленных исследований, проводимых в этой области на протяжении многих лет. Именно благодаря результатам этих работ металлические комплексные красители занимают сегодня важное место в технологии красителей и находят применение во многих других областях, например в анализе. Обзор главным образом посвящен последним достижениям в области металлических комплексов красителей с акцентом на вопросы механизма их образования и строения.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

Несомненно, что среди металлических комплексов наиболее важными являются комплексы азокрасителей. Исключение составляет, вероятно, только фталоцианин меди. Металлические комплексы азокрасителей можно разделить на две группы: красители, в которых азогруппа принимает участие в образовании комплекса и красители, в которых она не связана. Первая группа более важна и включает производные азокрасителей, имеющих по крайней мере в одном из орто-положений к азогруппе заместители, способные образовать связь с металлом (XVIII). Кроме заместителей указанных в (XVIII), встречаются другие группировки, однако они имеют ограниченное практическое применение. Другие красители первой группы содержат гетероциклический атом азота, расположение которого по отношению к азогруппе благоприятствует образованию хелатного кольца.

Металлические комплексы азокрасителей, в которых азогруппа не включена в хелатную систему, имеют гораздо меньшее практическое использование. Они получают из азокрасителей, которые являются производными азосоставляющих с комплексообразующими группировками, таких, как салициловая кислота (XIX), 8-оксихинолин, салициловый альдегид и его оксим.



Наиболее часто применяемыми металлами являются хром и кобальт в случае красителей для шерсти, и медь — для красителей, окрашивающих хлопок. Медные комплексы находят ограниченное применение в качестве красителей для шерсти из-за их низкой устойчивости к кислым обработкам. С другой стороны, хромовые и кобальтовые комплексы в связи с появлением активных красителей находят использование для крашения целлюлозных волокон.

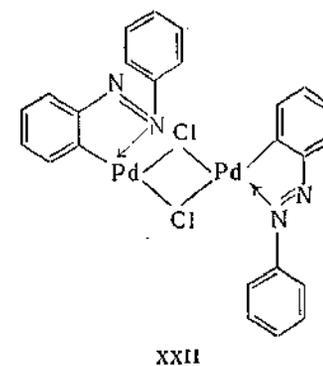
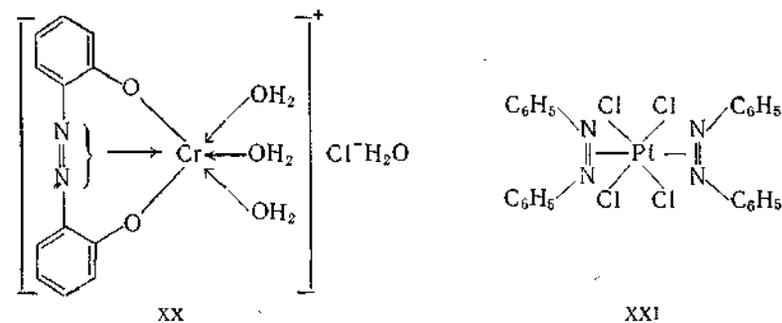
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ АЗОГРУППЫ

В данном разделе не обсуждаются законы комплексообразования, так как основные положения и природа связи в металлических комплексах детально описаны в других работах [10, 10а, б].

Однако здесь будет обсуждена комплексообразующая способность азогруппы в связи с тем, что этот вопрос в прошлом являлся предметом спора.

Азогруппа обладает слабыми донорными свойствами и первоначально считалось, что она дает комплексы с металлами лишь при наличии в орто-положении амино- или оксигруппы, аналогичные мета- и пара-замещенные таким свойством не обладают [11]. Однако строение образующегося комплекса было неясно и только в 1952 г. была представлена [12] структура (XX), содержащая координационную связь азогруппы с металлом.

В 1936 г. Караш и Ашфорд [13] выделили соединение, образующееся при взаимодействии азобензола и хлористой платины. Этому продукту была приписана формула $(C_6H_5N=NC_6H_5)_2 \cdot PtCl_4$. Вернер [14] предложил для этого соединения структуру (XXI), включающую π -связи. Однако исследование продукта реакции современными методами [15] показало, что он является солью гидразобензола и имеет формулу $(C_6H_5NHNH_2C_6H_5)_2 [PtCl_6] \cdot H_2O$:



Совсем недавно были выделены серебряные и палладиевые комплексы азобензола [16] и 5,6-бензоиннолина [17], который можно сравнить с *цис*-азобензолом. Информация о строении этих комплексов отсутствует, но сама возможность их образования

убедительно свидетельствует о комплексообразовании азогруппы в отсутствие других донорных заместителей в молекуле лиганда. Ряд авторов [18—21] получили комплексы азобензола, имеющие связь металла с атомом углерода в *o*-положении к азогруппе. На основании имеющегося доказательства неясно, какой из атомов азота азогруппы металлического комплекса принимает участие в связи с металлом, например (XXII). Было показано, что *N,N*-диметилбензиламин [22] в отличие от *N,N*-диметиланилина дает *o*-замещенные металлические комплексы. На основании этого Хек [20] сделал вывод, что в образовании координационной связи участвует атом азота азогруппы, находящийся в β -положении. Недавно был проведен рентгеноструктурный анализ медных комплексов 1-фенилазо-2-нафтола и 1-пиридил-2-азо-2-нафтола, а также хромовых комплексов двух *o,o'*-диоксиазокрасителей и *o*-карбоксо-*o'*-оксиазокрасителя.

Полученные данные подтвердили, что в координационной связи участвует только один атом азота азогруппы. В случае медного комплекса бидентатного азосоединения — 1-фенилазо-2-нафтола β -атом азота азогруппы связан с металлом, который является частью шестичленного хелатного кольца.

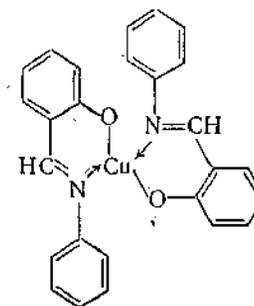
БИДЕНТАТНЫЕ АЗОКРАСИТЕЛИ

Комплексы с участием азогруппы

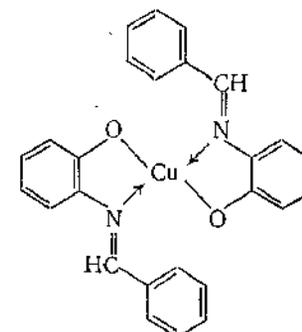
Металлеские комплексы бидентатных азокрасителей, в которых азогруппа участвует в образовании связи с металлом, применяются главным образом в качестве пигментов и мало используются как красители. Это объясняется их относительно низкой устойчивостью по сравнению с металлескими комплексами тридентатных азокрасителей. Однако они будут рассмотрены довольно детально, так как их относительная простота по сравнению с последними стимулирует изучение их строения, устойчивости и механизма образования с целью получения информации, которая может быть использована в технологии производства очень важных тридентатных комплексов.

Оказывается, что первый металлеский лак азокрасителя в чистом состоянии был выделен еще в 1893 г. Каберти и Пеко [23], которые получили коричневый пигмент при взаимодействии *l*-нитрофенилазо- β -нафтола с солями меди. Вслед за этим открытием была исследована реакция [24, 24а, в] *o*-окси- и *o*-аминоазокрасителей с солями металлов и получены медные, никелевые и кобальтовые комплексы обоих типов красителей. Однако до классической работы Дру с сотрудниками [25] вопрос о строении этих комплексов был еще недостаточно ясен. Дру и Ландквист [25] подтвердили, что *o*-окси- и *o*-аминоазосоединения образуют комплексы со стехиометрическим составом (2:1) с двухвалентными медью, никелем и

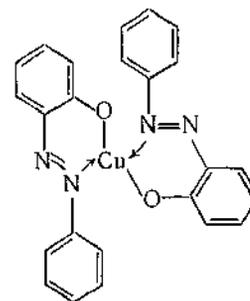
кобальтом с отщеплением протона от каждой молекулы азосоединения. В результате сравнения свойств медных комплексов *N*-фенилсалицилиденимина (XXIII) и бензйлиден-*o*-аминофенола (XXIV) со свойствами медного комплекса *o*-оксиазобензола эти авторы предложили для последнего из указанных продуктов структуру (XXV). Это было затем подтверждено работой Дэвиса [26] и Ярвиса [26а] на основании рентгеноструктурного исследования медного комплекса фенилазо- β -нафтола. Он состоит из двух молекул фенилазо- β -нафтола, расположенных симметрично вокруг центрального иона меди, при этом два кислородных атома и β -расположенные атомы азота азогруппы образуют квадрат (XXVI). Интересно отметить, что молекула комплекса в целом некопланарна и азогруппа расположена вне плоскости β -нафтольного и фенильного остатков.



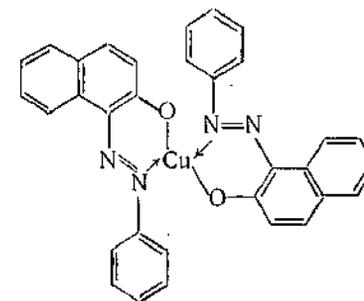
XXIII



XXIV



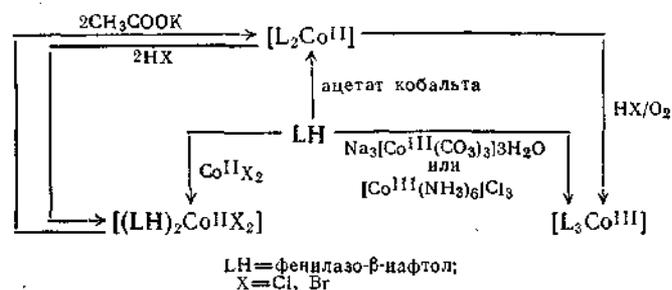
XXV



XXVI

Несмотря на выяснение строения медных комплексов *o*-оксиазосоединений, вопрос о строении кобальтовых комплексов оставался нерешенным. Например, некоторые авторы [24а, в, 25, 27] приписывали комплексам стехиометрическое отношение 2:1, в то время как другие [12, 28] считали состав комплекса 3:1. Дискутировалась

также валентность кобальта в этих комплексах. Этот вопрос был [29] выяснен с помощью современных методов исследования продуктов, полученных при взаимодействии фенилазо- β -нафтола с различными солями кобальта и его комплексами. Результаты этой работы представлены ниже:

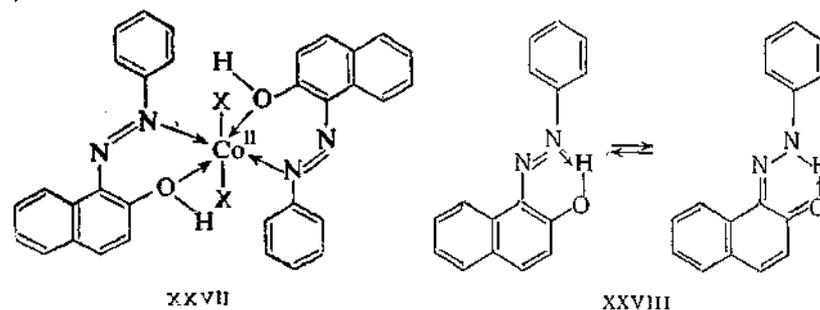


Таким образом, реакция фенилазо- β -нафтола и родственных соединений с ацетатом двухвалентного кобальта приводит к комплексам Co^{II} состава 2:1. Образование комплекса протекает с потерей одного протона в каждой из молекул азосоединения. Измерения магнитной восприимчивости [30] показали, что эти комплексы имеют тетраэдрическое строение и по аналогии с медным комплексом фенилазо- β -нафтола [26a] им приписаны структуры, в которых β -расположенный атом азогруппы участвует в образовании координационной связи.

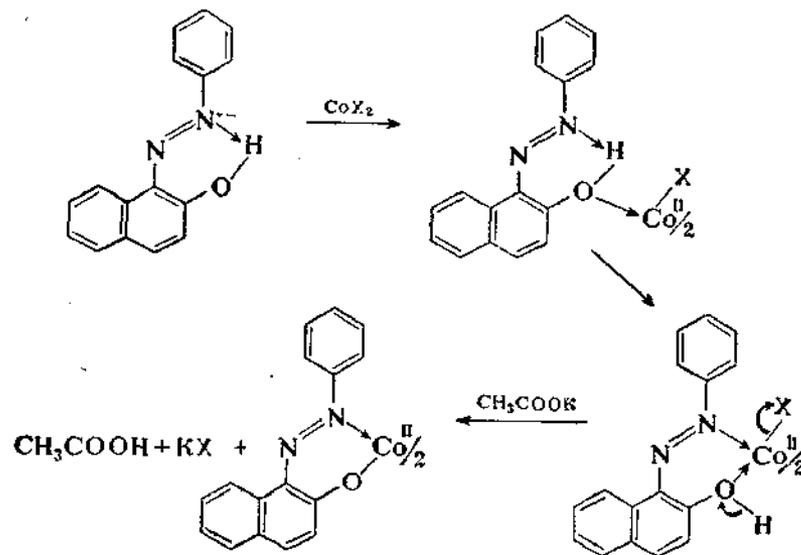
С натриевой солью трикарбоната кобальта (III) [31] образуются нейтральные, диамагнитные комплексы трехвалентного кобальта состава 3:1. Комплексы двухвалентного кобальта (2:1) могут превращаться в указанные выше комплексы при обработке минеральной кислотой в присутствии кислорода воздуха, и это, без сомнения, объясняет противоречивость результатов, полученных предыдущими исследователями.

При обработке азосоединения безводными галогенпроизводными кобальта в сухом этаноле образуются комплексы нового типа, имеющие формулу $(\text{LH})_2\text{Co}^{\text{II}}\text{X}_2$, в которых наблюдается сохранение атомов водорода в исходном азосоединении. Магнитная восприимчивость и электронная проводимость подтверждает октаэдрическое строение этих комплексов, содержащих координационно-связанный двухвалентный кобальт. По аналогии с нейтральными комплексами двухвалентного кобальта состава 2:1 ($\text{L}_2\text{Co}^{\text{II}}$), в которые они легко превращаются при обработке ацетатом калия, предполагают, что металл в этом случае образует часть шестичленного хелатного кольца. Для этих комплексов предложена структура (XXVII). Образование октаэдрических комплексов и их легкость превращения в нейтральные тетраэдрические комплексы

двухвалентного кобальта (2:1) дает возможный механизм образования последнего:



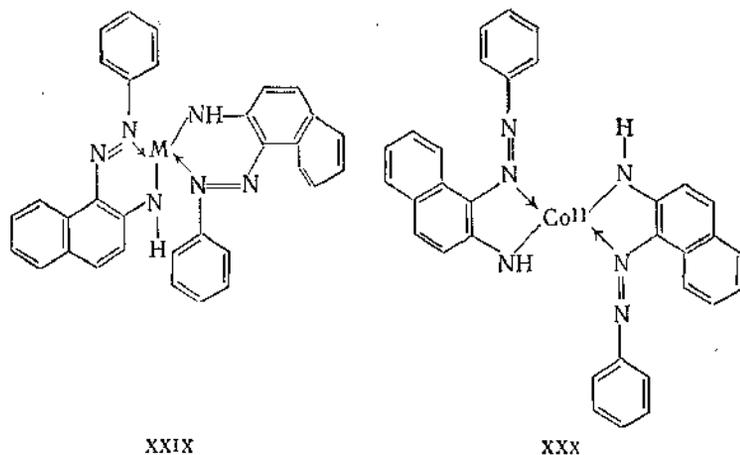
Азо-гидразонная таутомерия o -оксиазосоединений и влияющие на нее факторы были изучены рядом исследователей [32], которые пришли к выводу, что фенилазо- β -нафтолы существуют в виде хелатных структур (XXVIII). Ввиду этого механизм, представленный ниже, предполагает образование комплексов типа $(\text{LH})_2\text{Co}^{\text{II}}\text{X}_2$ и из них комплексов $\text{L}_2\text{Co}^{\text{II}}$:



При этом промежуточный протонированный комплекс обнаружить не удалось: продуктом реакции фенилазо- β -нафтола с ацетатом кобальта является только комплекс типа $\text{L}_2\text{Co}^{\text{II}}$. Петерс и сотрудники [33] предположили, что в этом случае (благодаря более

высокому значению pH) образованию комплекса предшествует ионизация *o*-оксиазосоединения. Однако образование комплексов *o*-оксиазосоединений без отщепления протонов от азосоединения имеет большое значение в связи с проблемами, возникающими при производстве хромовых комплексов тридентатных протравных азокрасителей (см. стр. 1988).

Дру [25] предложил для медного, никелевого и кобальтового комплексов фенилазо- β -нафтиламина структуры (XXIX), аналогичные структуре (XXV) соответствующих комплексов фенилазо- β -нафтола. Однако недавно появилась работа [34], в которой на этот счет высказано сомнение, так как в отличие от комплексов двухвалентного кобальта фенилазо- β -нафтола (2:1), имеющих тетраэдрическую структуру, (2:1) комплексы Co^{II} фенилазо- β -нафтиламина обладают плоским строением. Ввиду этого предпочтительнее формула (XXX) [34]:

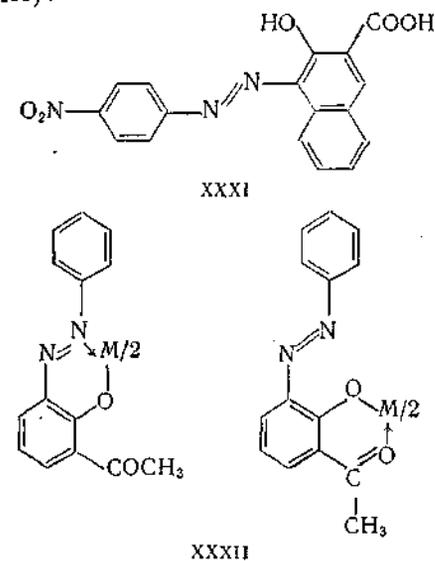


XXIX

XXX

Обычно устойчивость металлических комплексов бидентатных азосоединений, в которых азогруппа участвует в образовании хелатной системы, недостаточна для их использования в качестве красителей. Однако в патентной литературе приводятся некоторые исключения. Сообщается [35], что никелевый комплекс 1-(4'-нитрофенилазо)-2-окси-3-нафтойной кислоты (XXXI) образует лак бордо для печати, который дает чрезвычайно прочные к свету выкраски на хлопке. В этом и других примерах важно, что *o*-оксиазогруппировка не является единственной хелатообразующей и, возможно, что красители этого типа металлизуются по конечным группам, содержащим *o*-оксикарбоксо-систему. В связи с этим заслуживает внимания работа Улемана и Дитце [36], в которой они недавно показали, что 3-фенилазо-2-оксиацетофенон в зависимости от при-

роды используемого металла образует два типа металлических комплексов (XXXII):

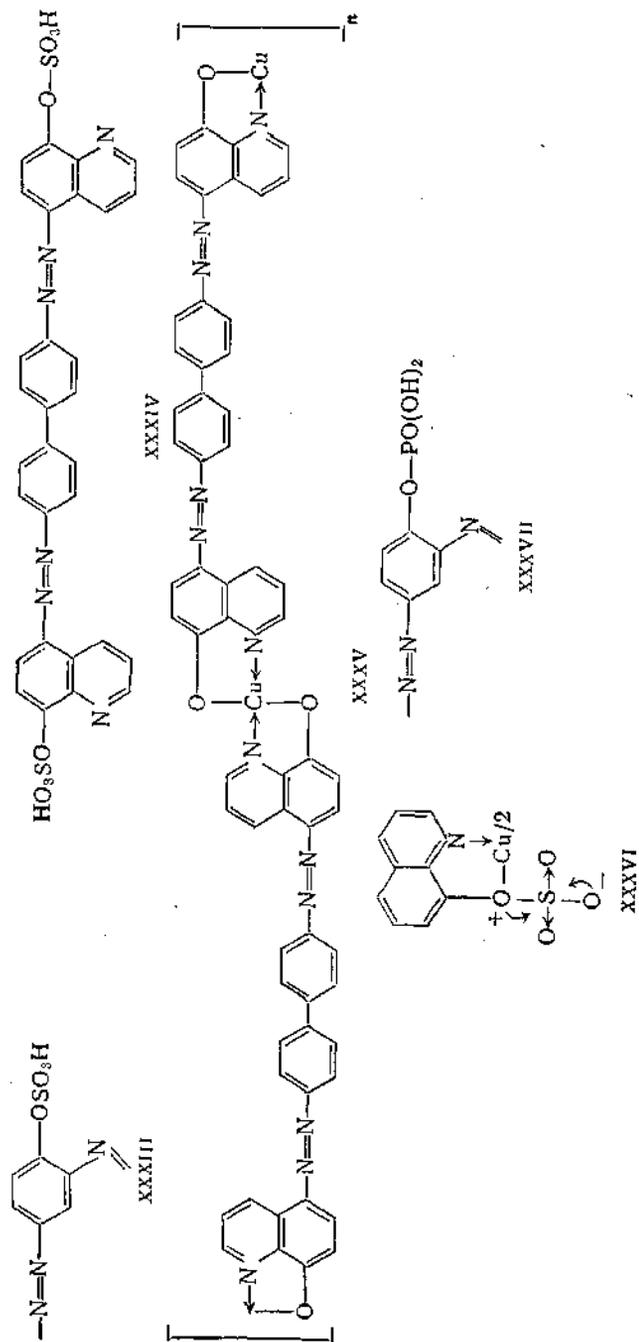


XXXII

Комплексы с участием конечных групп

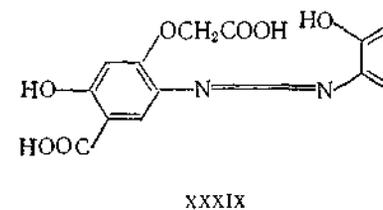
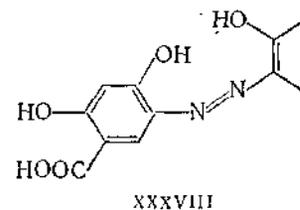
Давно известно, что азокрасители, содержащие салциловую группировку или остаток 8-оксихинолина, образуют комплексы с металлами. Обзор более ранних исследований в этой области был дан в предыдущем томе. В общем, металлические комплексы красителей этого типа обладают более ярким оттенком по сравнению с металлическими производными азосоединений, в которых азогруппа принимает участие в комплексообразовании. В отличие от красителей, в которых азогруппа является частью хелатной системы, образование комплексов за счет салциловой группировки сопровождается меньшим изменением цвета и небольшим повышением светопрочности [9a]. Однако светопрочность медных комплексов протравных красителей, образующихся за счет конечного остатка 8-оксихинолина и родственных соединений, заметно возрастает [26, 37, 38]. Это явление приписывают [26] сопряжению азогруппы в металлсодержащем продукте, так как при нарушении сопряженной системы красителя подобный эффект не наблюдается.

Основной успех в рассматриваемой области был достигнут с открытием [37], что азокрасители, содержащие систему (XXXIII) после обработки солями меди на целлюлозном волокне, дают выкраски ярких оттенков очень высокой прочности. Используемые красители являются дисазопроизводными и содержат две системы, подобные (XXXIII); их растворимость обеспечивается за счет



сульфоэфирных групп, например (XXXIV). Высокая прочность к мокрым обработкам, достигаемая в результате последующего омеднения, приписывается потере групп, придающих растворимость, и образованию полимерных медных комплексов (XXXV). Гидролиз групп $-O-SO_3H$ катализируется ионами меди. В результате кинетического исследования каталитического гидролиза 8-оксихиолинсульфата ионами меди Хей и Эдмондс [39] предположили образование промежуточного комплекса (XXXVI). Возникновение такого комплекса способствует переносу электронов от подвергающейся разрыву связи, облегчая тем самым гидролиз.

Кроме 8-оксихиолина для получения красителей такого типа применяли 4-оксиакридин, 4-оксibenзтиазол, 8-оксицинолин и 4-окси-2-метилбензоксазол [37]. Вместо сернокислых эфиров использовался также эфирный остаток фосфорной кислоты [38] (XXXVII).

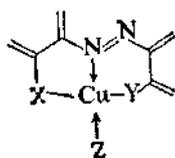


Описаны красители, содержащие одновременно концевые и центральные протравные группировки [40, 41]. Сделана заявка, что красители этого класса, например (XXXVIII) и (XXXIX), могут превращаться в металлические комплексы, в которых комплексообразование происходит за счет центральной протравной группы, а концевые группировки остаются свободными. Сообщается, что такие комплексы, образующиеся при последующей обработке солями меди на волокне, дают выкраски с превосходной прочностью.

ТРИДЕНТАТНЫЕ АЗОКРАСИТЕЛИ

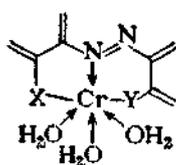
Наиболее важными типами азосоединений этого класса являются *o,o'*-диоксиазо-, *o*-карбоксо-*o'*-оксиазо- и *o*-окси-*o'*-аминоазопродериваты. Строение медных (XL), хромовых состава 1:1 (XLI), хромовых и кобальтовых комплексов состава 2:1 (XLII) таких азосоединений обсуждалось многими авторами [3, 9, 9а, 6, 42]. Строение хромовых комплексов (2:1) *o,o'*-диоксиазо- [43] и *o*-карбоксо-*o'*-оксиазокрасителей [44] недавно было подтверждено рентгеноструктурным анализом. Здесь не будут детально обсуждаться

более ранние работы в этой области, а основное внимание будет уделено новейшим данным, а также теоретическим вопросам.



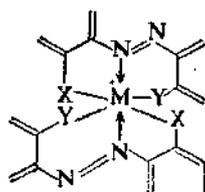
X=O, COO
Y=O, NH
Z=H₂O и т. д.

XL



X=O, COO
Y=O, NH

XLI



X=O, COO
Y=O, NH
M=Cr^{III}, Co^{III}

XLII

o-Амино-*o*'-оксиазокрасители

o-Амино-*o*'-оксиазокрасители образуют комплексы с солями переходных металлов с отщеплением двух протонов. Это впервые было обнаружено на примере образования медного комплекса 1-(2'-оксифенилазо)-2-нафтиламина. Результаты элементарного анализа, приведенные Бичем и Дру, хорошо соответствовали предложенной ими структуре продукта (XLIII). Таким образом, координационная сфера атома меди, по-видимому, заполняется кислородным мостиком. Мостик такого типа, когда два кислородных атома координируются с одним атомом меди, наблюдался [45] в медном комплексе 8-оксихинолина. Впоследствии были получены хромовые и кобальтовые комплексы *o*-амино-*o*'-оксиазокрасителей, которым была приписана структура (XLII; X = O, Y = NH).

Потеря протона аминогруппы в азосоединении при образовании металлического комплекса вначале казалась неожиданной, так как ароматические амины, например анилин, дают комплексы с металлами без отщепления протона. Однако было показано [34], что это происходит через гидразонную форму азосоединения (XLIV).

Кислотность гидразонной формы азосоединения значительно возрастает при образовании металлического комплекса. Это можно сравнить с аналогичным эффектом в случае других соединений, способных образовывать комплексы с переходными металлами. Такие соединения имеют акцепторный атом, содержащий протон, кислотность которого повышается координацией. Сюда относятся 2,2'-дипиридиламин [46], 1,3-бис(2'-пиридил)-2,3-дизапропен-1 и родственные соединения [47], 4-оксипиридин-2,6-дикарбоновая кислота (хелидамовая кислота) [48] и 4-(2'-пиридилазо)-резорцин [49].

Доказательство, что отщепление протона от *o*-аминоазокрасителя при образовании металлического комплекса идет через гидразонную форму лиганда, приводит к выводу, что в случае взаимодействия *o,o*'-диаминоазокрасителя с ионом металла должен отщепляться только один водородный атом. Это подтверждено [34] на примере образования кобальтового комплекса (2:1) 1-(2'-аминофенилазо)-2-нафтиламина (XLV).

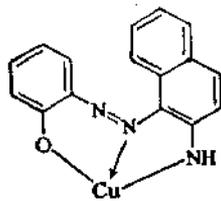
Кобальтовые комплексы

Кобальтовые комплексы тридентатных металлизированных азокрасителей применяют реже, чем хромовые комплексы. Без сомнения, основной причиной этого является трудность получения кобальтовых комплексов (1:1) и из них несимметричных комплексов (2:1). Так называемые несимметричные кобальтовые комплексы (2:1) получались [4] при взаимодействии солей кобальта и эквимолекулярной смеси двух различных металлизированных азокрасителей. Однако они являются смесью трех возможных комплексов состава (2:1).

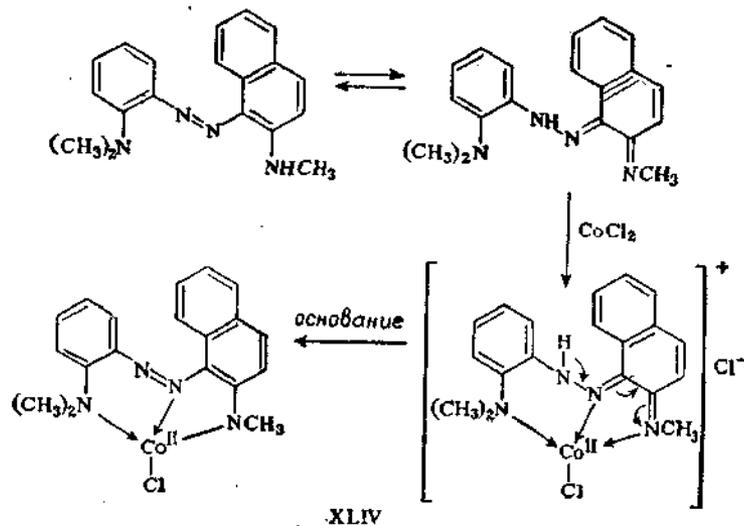
Возможность получения хромовых комплексов тридентатных азокрасителей (1:1), в которых координационная сфера металла заполняется тремя молекулами воды, зависит от устойчивости таких комплексов в водной среде при низких значениях pH.

В одних и тех же условиях кобальтовые комплексы красителей по сравнению с хромовыми являются неустойчивыми [50]. Поэтому получение кобальтовых комплексов красителей (1:1) с хорошим выходом методами, применяемыми в случае хромовых комплексов (1:1), невозможно.

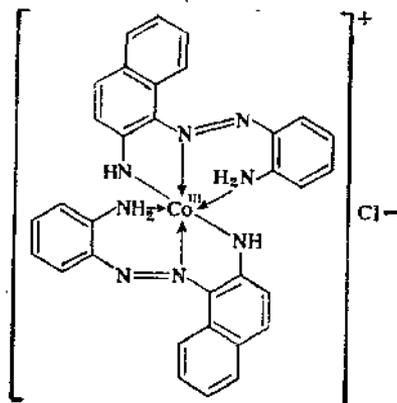
В результате использования средства иона кобальта к азотсодержащим донорным лигандам недавно были получены [51]



XLIII

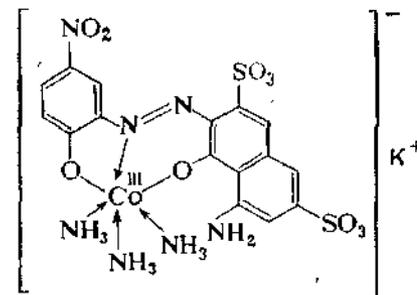


XLIV



XLV

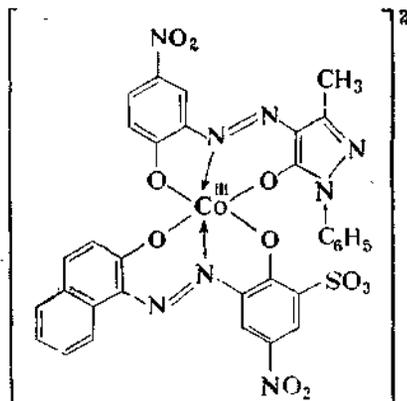
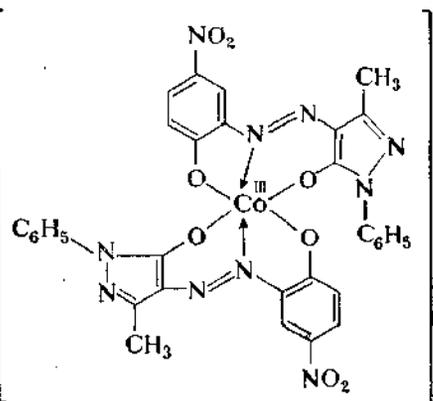
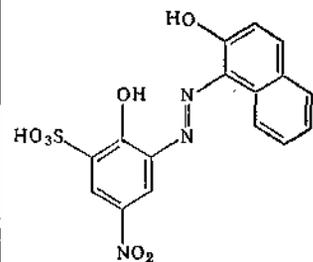
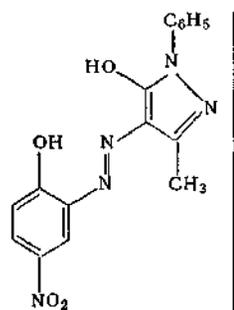
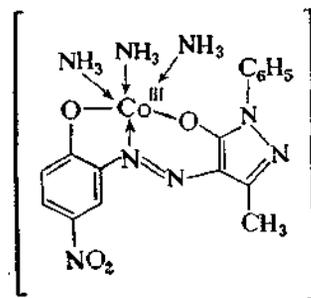
кобальтовые комплексы тридентатных азокрасителей (1:1), в которых координационная сфера заполнена тремя молекулами аммиака (XLVI) или другими монодентатными азотсодержащими донорными лигандами. Комплексы этого типа образуются при взаимодействии тридентатного азосоединения с раствором соли двухвалентного кобальта в присутствии большого избытка аммиака. Этим методом были получены кобальтовые комплексы (1:1) из разнообразных тридентатных азокрасителей. Во всех случаях образующийся продукт является диамагнитным комплексом трехвалентного кобальта. Было показано, что изменение валентности кобальта происходит за счет азокрасителя, который частично восстанавливается [52].



XLVI

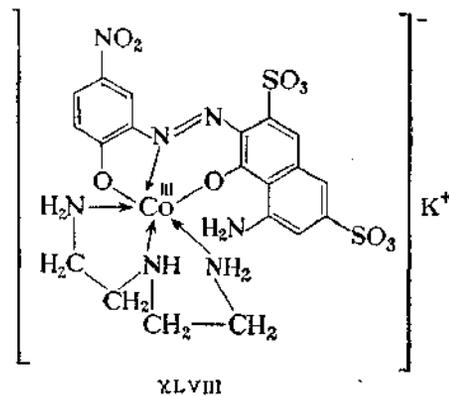
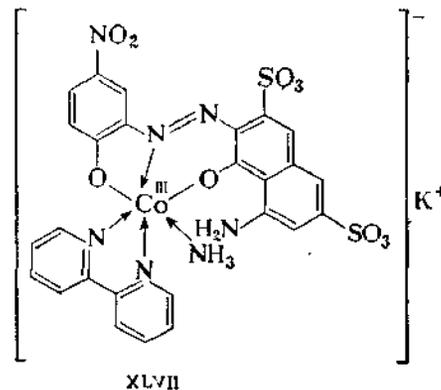
Устойчивость кобальтовых комплексов (1:1) такого типа изменяется в широких пределах [52] и зависит от характера протравной группировки в азосоединении. Например, кобальтовые комплексы (1:1) *o*-оксиарилазопиразолонов устойчивы в водном растворе при 60 °С, в то время как производные *o,o'*-диоксиазокрасителей в тех же условиях медленно диспропорционируют с потерей аммиака и образованием кобальтового комплекса красителя (2:1). Кобальтовые комплексы *o*-карбоксо-*o'*-оксиазокрасителей (1:1) быстро диспропорционируют в водном растворе при 60 °С, а комплексы *o*-карбоксоарилазопиразолонов в отсутствие избытка аммиака неустойчивы в водном растворе при 20 °С. В отличие от хромовых комплексов красителей (1:1), комплексы этого типа недостаточно стабильны для того, чтобы их использовать в качестве красителей. Однако такие комплексы легко реагируют с эквимолекулярным количеством того же протравного азокрасителя с образованием симметричного кобальтового комплекса (2:1) или с эквимолекулярным количеством иного по строению металлизированного азопроизводного, давая несимметричный кобальтовый комплекс (2:1) [53]. Это дает превосходный метод получения несимметричных комплексов трехвалентного кобальта (2:1) в чистом

виде и с хорошим выходом:



Синтезированы [54] также кобальтовые комплексы красителей (1:1), в которых координационная сфера металла частично заполняется бидентатными азотсодержащими донорными соединениями, например этилендиамином, 1,3-диаминопропаном, дигуанидином, дипиридиллом и 9,10-фенаントролином (XLVII). Такие комплексы значительно более устойчивы, чем комплексы, содержащие только

монодентатные азотсодержащие донорные лиганды, и не могут быть использованы для получения несимметричных кобальтовых комплексов красителей (2:1). Более стабильными являются даже кобальтовые комплексы красителей (1:1), в которых координационная сфера кобальта заполняется тридентатными азотсодержащими донорными лигандами [54—56], такими, как терпиридил и диэтилентриамин (XLVIII):

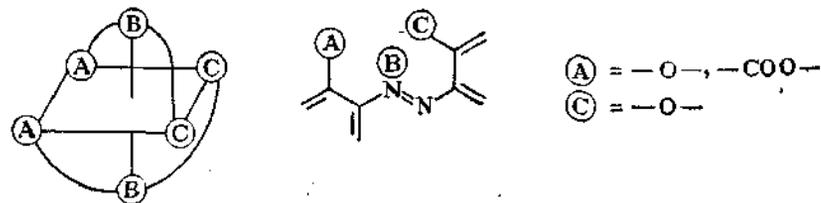


Комплексы такого типа представляют собой устойчивые соединения и не проявляют никаких признаков разложения в кипящем водном растворе. Путем изменения количества сульфогрупп общий заряд кобальтового комплекса красителя (1:1) может колебаться в широких пределах. На основе азосоединений, не содержащих сульфогрупп, образуются комплексы, имеющие заряд $+1$, которые являются красителями, пригодными для акриловых волокон. Комплексы моносульфированных азосоединений не имеют заряда и представляют собой пигменты, пригодные для получения лаков, и т. д. Комплексы с зарядом -1 , -2 (на основе ди- и трисульфокислот) дают красители, подходящие для полиамидных волокон и шерсти. Комплексы, имеющие больший отрицательный заряд, образуют ряд красителей, которые при наличии в них активных группировок пригодны для целлюлозных волокон [57].

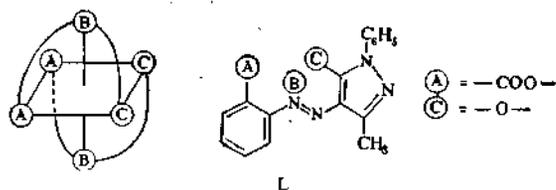
Стереохимия металлических комплексов красителей (2:1)

В 1939 г. Дру [3] предложил структуры хромовых комплексов *o,o'*-диоксиазо- и *o*-карбоксо-*o'*-оксиазокрасителей (2:1), в которых две молекулы красителя находятся во взаимно перпендикулярных плоскостях и образуют при координации октаэдр по отношению к центральному иону металла (XLIX). К этому же выводу независимо пришел Пфитцер [9a]. Хромовые комплексы (2:1), имеющие

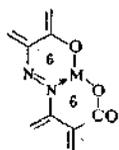
такую реберную конфигурацию, описаны [58] как комплексы типа Дру — Пфитцера. Однако в 1941 г. Пфайфферу [59] удалось разделить хромовый комплекс (2:1) *o*-карбоксо-*o'*-оксиазокрасителя, 1-фенил-3-метил-4-(2'-карбоксифенилазо)-5-пиразолона, на два изомера. Их строение автор представил в виде октаэдрически координированных комплексов, в которых донорные атомы каждого азосоединения располагаются в вершинах равностороннего треугольника, образующего грань в октаэдре иона хрома, например (L). Хромовые комплексы (2:1), имеющие такую граневую конфигурацию, описаны [60] как комплексы Пфайффера — Шетти.



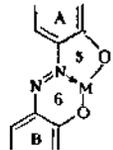
XLIX



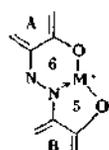
L



LI



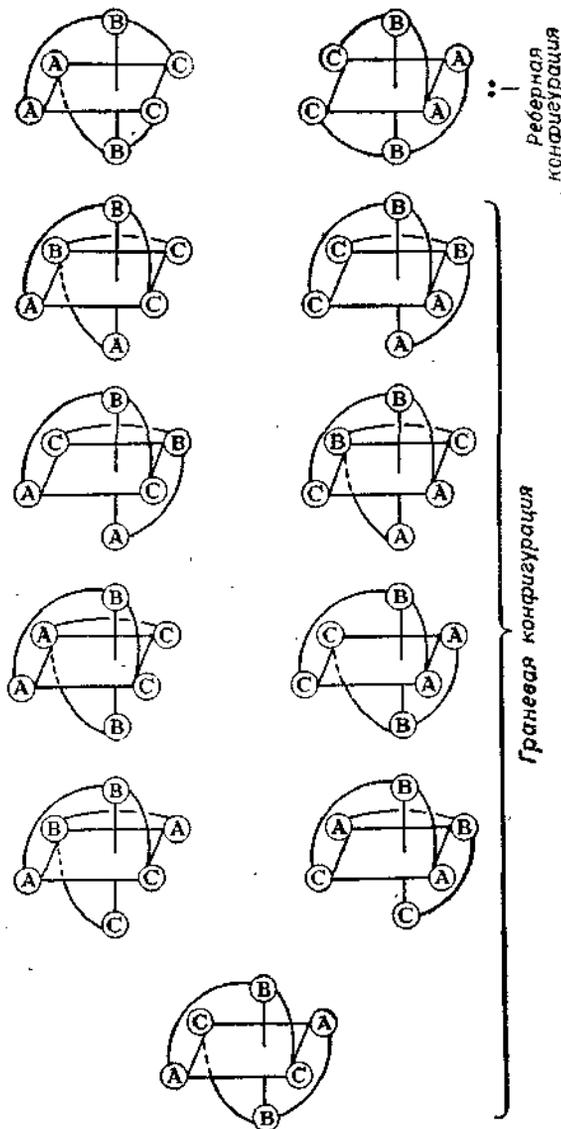
LII



o-Карбоксо-*o'*-оксиазокрасители образуют металлические комплексы, в которых атом металла является членом двух аннелированных шестичленных колец (LI). Таким образом, в случае *o, o'*-диоксиазокрасителей (LII) возможно существование двух изомеров, в которых в образовании координационной связи участвуют различные атомы азота. В случае *o*-карбоксо-*o'*-оксиазокрасителей такая возможность исключена. Из сказанного следует, что два комплекса, выделенные Пфайффером, должны являться геометрическими изомерами.

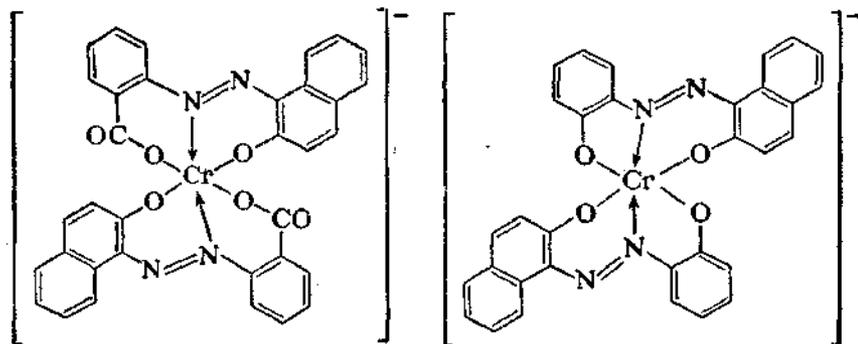
Из приведенной ниже схемы видно, что реберная конфигурация допускает только одну энантиоморфную пару изомеров, в то время

как в случае граневой конфигурации возможны четыре энантиоморфные пары и один изомер, симметричный относительно центра.



Таким образом, граневая конфигурация, предложенная Пфайффером, является правильной. Однако дополнительная информация по стереохимии хромовых и кобальтовых комплексов (2:1) тридентатных азокрасителей была опубликована только в 1961 г., когда вышли первые статьи Шетти.

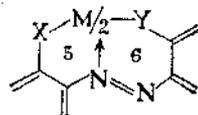
В 1961 г. Шетти [61], используя хроматографический метод, удалось разделить хромовый комплекс (2:1) 1-(2'-карбоксифенилазо)-2-нафтола (LIII) на четыре компонента. Все они имели одну и ту же эмпирическую формулу, но различные электронные спектры и растворимость. В растворе каждая из них легко изомеризовалась с образованием равновесной смеси четырех компонент, которые, как считает автор, являются геометрическими изомерами и, следовательно, имеют граневую конфигурацию.



LIII

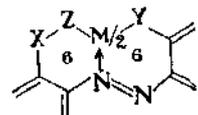
LIV

Реберные комплексы:



X=O, NH, N(C₆H₅), NSO₂R
Y=O

Граневые комплексы:



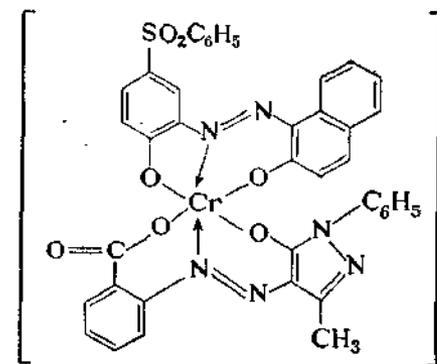
X-Z=COO, SO₂NCOC₆H₅,
CONSO₂C₆H₅
Y=O, NH

LV

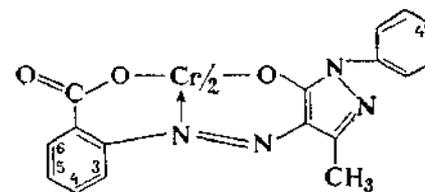
В противоположность этому хромовый комплекс (2:1) 1-(2'-оксифенилазо)-2-нафтола (LIV) является индивидуальным веществом и никаких изомеров с помощью хроматографии не было обнаружено [62]. То же самое было показано для серии хромовых комплексов *o,o'*-диоксиазокрасителей (2:1). Поэтому полагают, что комплексы этого типа имеют реберную конфигурацию.

В последующих исследованиях [62, 63] хромовых и кобальтовых комплексов (2:1) ряда тридентатных азокрасителей (LV) Шетти [64] пришел к следующим выводам: 1) все диарилазокрасители, которые образуют аннелированные пяти- и шестичленные хелатные

кольца с ионом металла, дают комплексы, имеющие реберную конфигурацию; 2) красители, образующие два аннелированных шестичленных кольца, обычно дают комплексы с граневой конфигурацией; однако в определенных случаях красители этого типа могут принимать реберную конфигурацию. Так, реберная конфигурация вынужденно образуется из *o*-карбоксо-*o'*-оксиазокрасителей в смешанных хромовых комплексах (2:1) с *o,o'*-диоксиазокрасителями [65], например (LVI). *o*-Карбоксиарилазопиразолоны представляют особый случай красителей [65]. Они образуют с ионом металла два аннелированных шестичленных хелатных кольца и конфигурация комплексов (2:1) зависит от заместителей в азосоединении (LVII) [66].



LVI

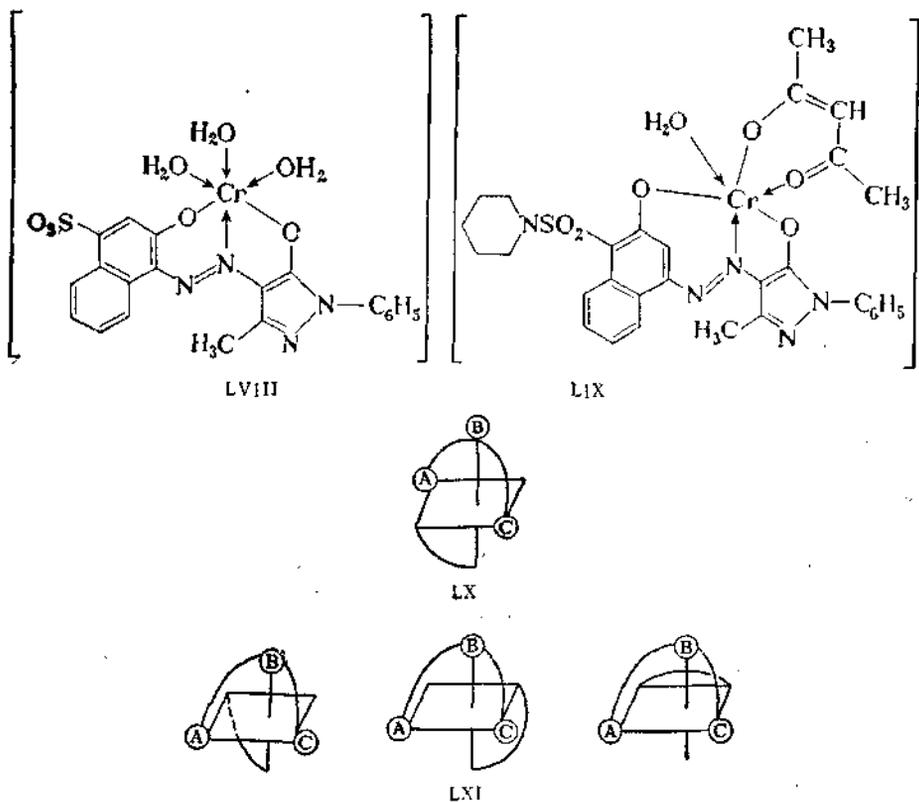


Граневые комплексы: -3-метил, 6-метил
Реберные комплексы: -4-метил, 5-метил, 4'-метил

LVII

Веское доказательство в пользу постулатов Шетти было получено при рентгеноструктурном исследовании. Оно показало [43], что хромовые комплексы (2:1) двух *o,o'*-диоксиазокрасителей, 2,2'-диоксиазобензола и 1-(2'-окси-4'-нитрофенилазо)-2-нафтола, имеют реберные конфигурации, в то время как хромовые комплексы (2:1) *o*-карбоксиарилазопиразолонового красителя 1-(4'-бромфенил)-3-метил-4-(2'-метил-6'-карбоксифенилазо)-5-пиразолона имеют граневую конфигурацию [44]. Недавно убедительно показано [67],

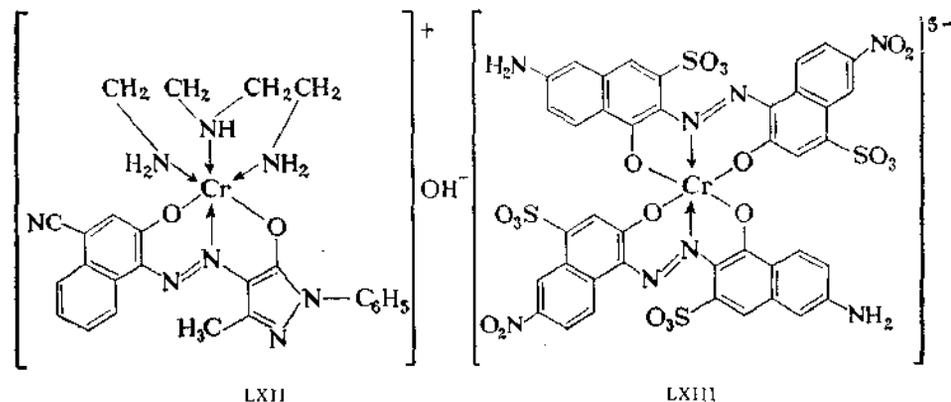
что хромовый комплекс *o,o'*-диоксиазокрасителя существует в граневой конфигурации. Хромовый комплекс (1:1) красителя Ионохромового розового N (Francolor) (LVIII) был превращен в сульфопиперидид и обработан пентан-2,4-дионом. Полученный продукт был разделен с помощью хроматографии на три фракции, которые имели идентичные УФ, видимые и ИК-спектры, но различались по рентгеноструктурным диаграммам, полученным для порошков. Результаты элементарного анализа подтверждали строение (LIX). Если бы азокраситель был координационно связан с атомом хрома в реберную конфигурацию, то в этом случае могла бы существовать только *dl*-изомерия (LX); с другой стороны, если комплекс имеет граневое строение, то возможны три энантиомерных пары (LXI):



Так как фактически были выделены три изомерных комплекса, можно сделать вывод, что хромовый комплекс (LIX) должен иметь граневую конфигурацию. Идентичность электронных спектров (LIX) и исходного Ионохромового розового N (LVIII) свидетель-

ствует о том, что последний также имеет граневую конфигурацию.

Другим примером хромового комплекса (1:1) *o,o'*-диоксиазокрасителя, имеющего граневую конфигурацию, является комплекс (LXII), который может быть получен двумя методами. Первый из них включает реакцию хромового комплекса азокрасителя (1:1) с диэтилентриамином, второй использует реакцию азокрасителя с $[Cr(CO)_3]$ -дионом. Диэтилентриамин занимает в $[Cr(CO)_3]$ -диене граневые положения [69]. Так как образование комплекса красителя протекало в очень мягких условиях, было сделано предположение, что никакой перегруппировки не имеет места и что азосоединение в конечном продукте должно занять граневые положения. Существование этих хромовых комплексов (1:1), *o,o'*-диоксиазокрасителей в граневой конфигурации находится в противоречии с реберными структурами, предложенными Шетти для комплексов (2:1) *o,o'*-диоксиазокрасителей. В связи с этим Идельсон с соавторами предположили, что образование комплексов (2:1) может сопровождаться структурными изменениями.



Однако хромовый комплекс (2:1) *o,o'*-диоксиазокрасителя, 2'-амино-6-(2'-окси-6'-нитро-4'-сульфонафтил-1'-азо)-5-нафтол-7-сульфокислоты (LXIII) был разделен с помощью хроматографии на два изомера [70]. Последние заметно различались сродством к целлюлозе и в горячем водном растворе быстро превращались в равновесную смесь, особенно в присутствии небольшого количества щелочи. Выделение двух изомеров доказало, что в этом комплексе *o,o'*-диоксиазосоединения должны занимать граневые положения.

Отсюда следует, что тридентатные азокрасители, образующие аннелированные пяти- и шестичленные хелатные кольца с ионом металла, чаще дают реберные комплексы, а красители, образующие

с ионом металла аннелированные шестичленные хелатные кольца, как правило, дают граневые комплексы. Однако эти конфигурации не являются обязательными. Образующаяся конфигурация зависит от метода получения комплекса и природы исходного азосоединения. В связи с этим интересно отметить, что если исходное азосоединение является производным диазотированного 1-амино-2-нафтола, то хромовый комплекс *o,o'*-диоксиазосоединения принимает граневую конфигурацию.

Влияние стереохимических факторов на свойства металлических комплексов красителей (2:1). Чтобы выявить эффект стерической конфигурации на красящие свойства металлических комплексов красителей (2:1), их необходимо сравнивать с красителями, имеющими близкие по строению исходные азофрагменты [71].

Если это невозможно, то при интерпретации результатов нельзя исключать влияние структурных факторов в азопроизводных. Это создает серьезное ограничение в любом исследовании подобного рода. Проблема была решена Шетти [58], который исследовал красящие свойства ряда хромовых комплексов *o*-карбоксихриазофаразолоновых красителей (2:1), варьируя в исходных азосоединениях только положение метильной группы. Никакой определенной связи между стереохимическими факторами и кинетикой крашения шерсти установить не удалось. Однако были выявлены другие различия между комплексами, имеющими реберные и граневые конфигурации. Например, полученные на шерсти выкраски комплексами с граневой конфигурацией, обладали значительно худшей прочностью к мокрым обработкам, но проявляли меньшую тенденцию окрашивать хлопок по сравнению с комплексами, имеющими реберную конфигурацию. Оказалось, что первые имеют исключительно высокую светопрочность. Оба типа комплексов отличались также по физическим свойствам. Комплексы с реберной конфигурацией окрашены глубже, чем комплексы, имеющие граневую конфигурацию, обладают меньшей способностью к агрегации и большей растворимостью в воде.

Рассмотренная работа выявила различия между хромовыми комплексами (2:1), имеющими граневую и реберную конфигурацию, но не дала информации о поведении различных изомеров комплексов граневого типа, количество которых может достигать пяти. Однако, недавно Моррису [70] удалось разделить два изомера хромового комплекса (2:1) 2-амино-6-(2'-окси-6'-нитро-4'-сульфонафтил-1'-азо)-5-нафтол-7-сульфокислоты (LXIII). Оба были превращены в активные красители и использованы для крашения хлопка в очень мягких условиях, чтобы избежать образования равновесной смеси изомеров.

Изомеры имели различное сродство к целлюлозе, которое проявилось в степени фиксации. В то время, как один из них закреплялся на 67%, другой только на 40%. Сведения об абсолют-

ной конфигурации этих изомеров не были получены, однако любой из них быстро образовывал при нагревании в водном растворе бинарную равновесную смесь. Очевидно техническое применение, которое можно предвидеть для этого очень интересного явления, невелико. Быстро устанавливающееся в водном растворе равновесие хромовых комплексов красителей (2:1) будет ограничивать их использование только холодными методами крашения, например в виде активных красителей. Однако отсутствие простых стереоспецифических методов синтеза индивидуальных изомеров хромовых комплексов (2:1), приемлемых для производства, не позволяет использовать их и для этой цели.

Методы получения

Хромовые комплексы. Хромовые комплексы тридентатных азокрасителей в связи с их высокой устойчивостью составляют наиболее важную группу металлокомплексных красителей. Это является результатом кинетической инертности [72] комплексных соединений трехвалентного хрома, которые с трудом вступают в реакцию обмена лигандов. Последнее создает иногда трудности при синтезе комплексов из гидратированных солей трехвалентного хрома.

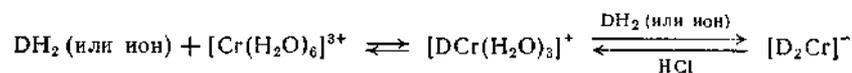
В ионе трехвалентного хрома, имеющем шесть молекул воды, на каждой *d*-орбитали, обладающей низкой энергией, находится один электрон. Так как существует только один путь упорядочения этих электронов на трех имеющихся орбиталях, эффект Яна — Теллера не искажает правильной октаэдрической структуры и энергия стабилизации лиганда имеет большую величину [106]. Расчет величины этой энергии [73] указывает на то, что *d*³-ионы наряду с *d*⁶-ионами, являются более устойчивыми к искажению, приводящему к пяти- или семикординативным промежуточным продуктам. Таким образом, скорость замещения для комплексов трехвалентного хрома мала [74, 74а], независимо от того, протекает ли она по механизмам диссоциации или ассоциации. Инертность шестиводного иона трехвалентного хрома и его значение в синтезе хромовых комплексов была показана несколькими авторами [75, 75а].

Дальнейшим осложнением реакций замещения шестиводного иона трехвалентного хрома в щелочных или нейтральных растворах является образование полиядерных комплексов через кислородные мостики. Впервые это было показано Бьеррумом [76] еще в 1910 г. и позднее изучалось рядом исследователей [77]. Это явление обсуждается Ирлеем и Кэнноном [74а] в обзоре, посвященном химии трехвалентного хрома в водных растворах.

Прежние методы получения хромовых комплексов тридентатных азокрасителей почти всегда включали использование соли гидратированного трехвалентного хрома. Реакция проводилась в водном растворе. По указанным выше причинам процесс часто протекал медленно, а в некоторых случаях для полного завершения реакции требовался большой избыток хрома. Было приложено много усилий, чтобы преодолеть эти трудности и предложенные методы нашли свое отражение в обширной патентной литературе по этому вопросу. Оказывается, что большая часть разработанных методов была связана с решением проблемы вытеснения координационносвязанных молекул воды из гидратированного иона трехвалентного хрома.

Применение солей хрома. В этом широко распространенном методе азокраситель обрабатывают избытком уксуснокислой, солянокислой или серноокислой соли трехвалентного хрома в водной среде при кипячении или при более высоких температурах под давлением. В случае азосоединений, не содержащих сульфогрупп, обычно добавляют спирт, этиленгликоль или формамид. Повышение кислотности среды способствует образованию хромового комплекса 1:1. При $\text{pH} = 1,9$ и ниже единственным продуктом реакции обычно является комплекс 1:1. При более высоких значениях pH (~ 9) обычно образуется комплекс 2:1. Использование той или иной соли хрома определяется строением желаемого продукта реакции. Например, серноокислую или солянокислую соли трехвалентного хрома, которые позволяют достичь низких значений pH реакционной смеси, лучше применять для получения комплексов (1:1). Хромовые соли слабых кислот, такие, как уксуснокислая, обладающие заметным буферным эффектом, благоприятствуют образованию комплексов (2:1).

Реакцию образования хромовых комплексов красителей из гидратированных солей трехвалентного хрома можно представить общей схемой:



LXIV

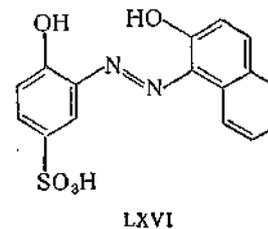
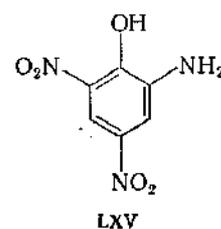
DH_2 означает тридентатный металлируемый по азосвязи краситель, не содержащий сульфогрупп.

Кинетика этой реакции изучалась различными авторами [78], но надежных результатов не было получено. Это объясняется настолько малой скоростью реакции между *o,o'*-диоксиазокрасителями и шестиводным трехвалентным ионом хрома [79], что исследование ее обычными методами затруднительно. Однако, если реакцию между *o,o'*-диоксиазокрасителем и гидратированной

солью хрома проводить в условиях, благоприятствующих образованию хромового комплекса (2:1), то комплекс (1:1) в реакционной смеси не обнаруживается. Это указывает на то, что вторая стадия в последовательной реакции является более быстрой, чем первая. Фактически общая реакция комплексообразования протекает намного быстрее при более высоких значениях pH и это часто используется в практике для получения хромовых комплексов (1:1). Металлируемый азокраситель при относительно высоких pH превращается сначала в комплекс (2:1), который затем обрабатывается минеральной кислотой и переходит в комплекс (1:1).

Ускорение реакции в щелочной среде, вероятно, объясняется тем, что ионизированный *o,o'*-диоксиазокраситель реагирует с хромом значительно легче, чем неионизированный.

Это находится в соответствии с ранними наблюдениями Кржижалла [80], который показал, что образование хромового комплекса протекает быстрее с азосоединениями, содержащими электроотрицательные группы, например в случае *o,o'*-диоксиазокрасителей на основе пикраминовой кислоты (LXV). Наличие благоприятно расположенных электроотрицательных групп в *o,o'*-диоксиазокрасителях приводит к увеличению кислотности одной или обеих оксигрупп. Коатс [81] определил константы диссоциации Солохромового фиолетового R (LXVI) и показал, что значение второй константы диссоциации меньше, чем величина pH , при которой осуществляются реакции хромирования с образованием комплексов (2:1).



Хромирование в органических растворителях. Этот метод особенно приемлем для получения хромовых комплексов азокрасителей, не имеющих групп, придающих растворимость в воде. Он позволяет использовать более высокие температуры реакции и таким образом повышать скорость процесса без применения автоклавов. Для этой цели рекомендованы различные растворители. Тип образующегося в реакции комплекса зависит от применяемого растворителя. Например, сообщается [82], что солянокислый хром в этиленгликоле быстро образует комплексы (1:1) с хорошим выходом. В качестве растворителя предложен формамид [83].

который в силу его буферного действия особенно полезен для получения комплексов (2:1).

Примечательно, что используемые растворители обладают координативными свойствами и, вероятно, благодаря этому они способны вытеснять координационно связанные молекулы воды из гидратированных солей трехвалентного хрома. В связи с этим для получения хромовых комплексов красителей предложено [84] использовать соли хрома в расплаве мочевины. В таких условиях солянокислый хром, содержащий шесть молекул воды, реагирует с мочевиной с образованием комплекса $[Cr(\text{мочевина})_6] \cdot Cl_3$ [85]. Было показано [29], что это соединение является прекрасным хромлирующим агентом. Оно быстро и количественно реагирует с *o,o'*-диоксиазокрасителями в водной среде с образованием (2:1) хромовых комплексов последних.

Применение комплексных солей хрома. В этом методе металлизированный азокраситель обрабатывается в нейтральном или щелочном водном растворе с добавкой органического растворителя или в чистом органическом растворителе хромовым комплексом органической кислоты — щавелевой [86], винной [87], салициловой [88] — или смесью хромовой соли и хелатообразующей кислоты [89]. Применение таких комплексов, во-первых, позволяет преодолеть трудности, связанные с вытеснением координационно связанных молекул воды в сольватированном ионе трехвалентного хрома. Во-вторых, реакцию можно осуществлять при более высоких значениях pH и избежать выпадения в осадок гидроокиси хрома. Обычно продуктом в этих случаях является хромовый комплекс (2:1), хотя иногда образуются комплексы (1:1), в которых координационная сфера металла частично заполнена органическим лигандом, например салициловой кислотой.

Видоизменение этого метода [86, 91] состоит в обработке щелочного раствора металлизированного азокрасителя хромовыми комплексами, полученными при действии щелочных суспензий гидроокиси хрома на органические полиоксисоединения, чаще всего глицерин. Строение хромлирующих агентов не выяснено, однако использование глицеринового комплекса устраняет необходимость применения избытка хрома, реакция протекает количественно с образованием хромового комплекса (2:1).

Применение производных шестивалентного хрома. Уже давно известно, что вместо медленно реагирующих гидратированных солей трехвалентного хрома в некоторых реакциях можно с успехом использовать двуххромовокислые соли. Довольно распространенным является синтез калиевой соли бисоксалатобисаквохрома (III) из бихромата калия и щавелевой кислоты [92]. В этом случае восстановление шестивалентного хрома в трехвалентный происходит под действием избытка щавелевой кислоты. Этот метод был использован для получения хромовых комплексов азокраси-

телей. Реакция обычно осуществляется в присутствии восстановителя, применяющегося для того, чтобы избежать окисления азокрасителя. В качестве восстановителей были предложены фурфурол [93], глюкоза [94], бисульфитные производные карбонильных соединений [93], неорганические соли — сульфиты [95]. Хромирование этим методом проходит очень эффективно, причем комплексы (1:1) не образуются.

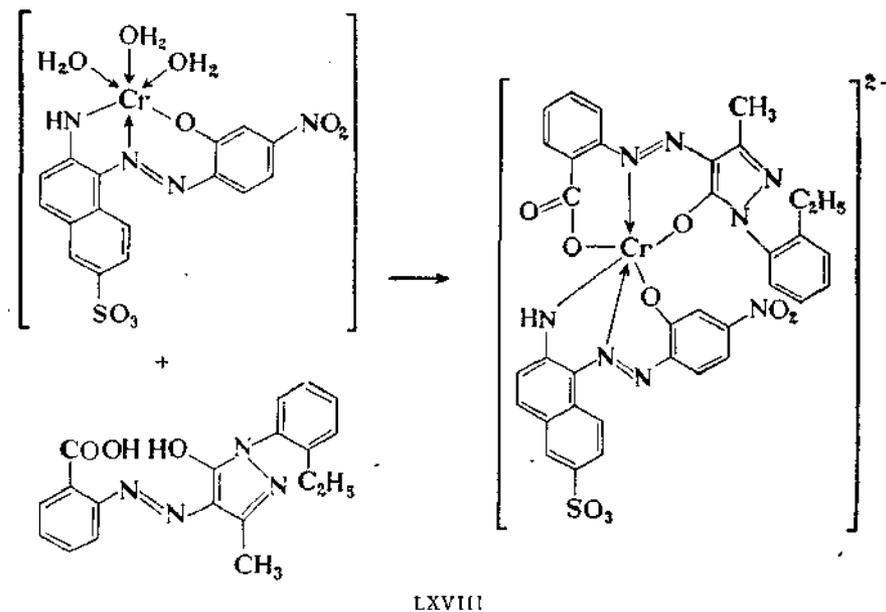
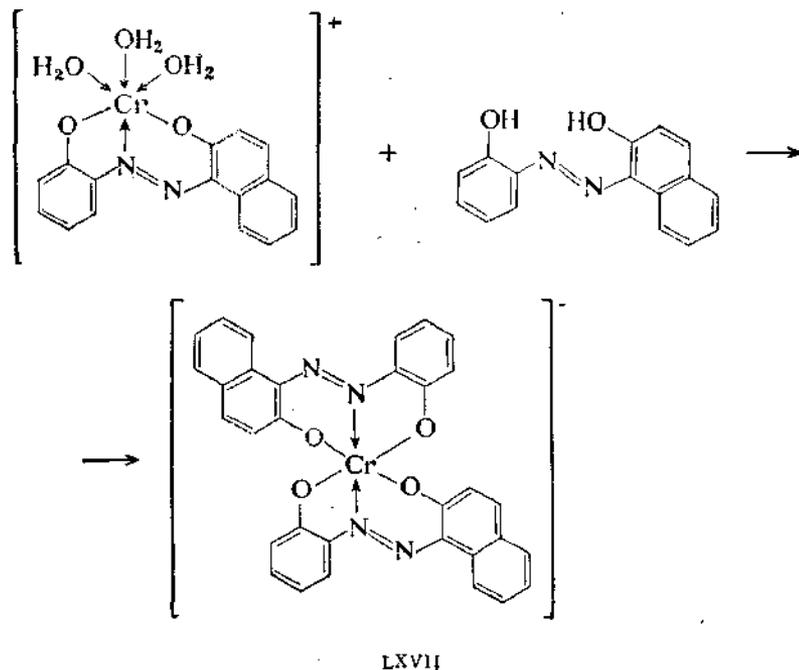
Гидролитическое хромирование. В определенных случаях получение *o,o'*-диоксиазокрасителей осложняется низкой активностью некоторых *o*-хинондиазидов, полученных из *o*-аминофенолов. Это снижает выход красителя и ухудшает его качество за счет образования смол и побочных продуктов. Чтобы преодолеть указанные трудности (см. также стр. 1961), предложено использовать диазотированные сернокислые эфиры *o*-аминофенолов, которые быстро реагируют с азосоставляющей, образуя моносернокислые эфиры *o,o'*-диоксиазокрасителя с высоким выходом [96]. Такие соединения легко гидролизуются в присутствии ионов хрома с образованием комплексов *o,o'*-диоксиазокрасителей. Легкость гидролиза сложноэфирной группы в красителях такого типа можно сравнить с аналогичной реакцией сернокислых и фосфорнокислых эфиров 8-оксихинолинов в присутствии ионов двухвалентной меди.

Другой метод, позволяющий преодолеть медленную скорость азосочетания некоторых *o*-хинондиазидов, состоит в применении вместо диазотированного *o*-аминофенола диазопроизводного *o*-алкоксанилина. *o*-Алкокси-*o'*-оксиазокрасители, полученные этим путем при обработке солями хрома, подвергаются одновременному дезалкилированию и хромированию с образованием хромовых комплексов соответствующих *o,o'*-диоксиазокрасителей [97]. Водорастворимые *o*-метокси-*o'*-оксиазокрасители могут быть хромированы с одновременным деметилированием в водной кислоте при 100 °С. Однако этот процесс является относительно медленным и поэтому предпочтительнее использовать более высокие температуры [98]. В случае *o*-алкокси-*o'*-оксиазокрасителей, не содержащих солеобразующих групп, хромирование подобного рода может быть осуществлено в водной среде в автоклаве или в подходящем высококипящем растворителе, например этиленгликоле [99].

Для получения хромовых комплексов (1:1) *o*-алкокси-*o'*-оксиазокрасителей с сохранением алкильной группы процесс проводят в этиленгликоле при 120—150 °С и pH = 4,5÷5,0 [100]. Такие комплексы реагируют с эквимолекулярным количеством того же или иного по составу металлизированного азокрасителя с образованием, соответственно, симметричного или несимметричного хромового комплекса (2:1). Реакцию осуществляют в этиленгликоле при 135—145 °С и pH = 7,5÷8,0. В этих условиях имеет место

дезакилирование, продуктами реакции являются хромовые комплексы (2:1), *o,o'*-диоксиазокрасителей.

Взаимодействие хромовых комплексов (1:1) с металлируемыми азокрасителями, не содержащими металла. Еще в 1939 г. было замечено [3], что хромовый комплекс 1-(2'-оксифенилазо)-2-нафтола способен реагировать со второй молекулой исходного азокрасителя с образованием хромового комплекса (2:1) (LXVII). Позднее эта реакция была использована [4] для получения практически важных несимметричных хромовых комплексов (2:1), содержащих одну сульфогруппу, например (LXVIII). Таким образом, несимметричные хромовые комплексы (2:1) могут быть получены путем взаимодействия не содержащих металла *o,o'*-диоксиазо-, *o*-карбокси-*o'*-оксиазо- или *o*-амино-*o'*-оксиазосоединений с эквимолекулярными количествами хромовых комплексов (1:1) различных тридентатных азокрасителей. Реакция протекает в мягких условиях, обычно в нейтральной или слабощелочной среде при 50—100 °С:



Кобальтовые комплексы. Подобно комплексам трехвалентного хрома комплексы трехвалентного кобальта достаточно устойчивы. Несмотря на то, что свойства соответствующих комплексов трехвалентных хрома и кобальта очень близки, стандартные методы, используемые для их получения, часто сильно различаются. Обычно комплексы трехвалентного кобальта получают с большей легкостью, при этом используется метод окисления подходящего комплекса двухвалентного кобальта. Прямое замещение гидратированного трехвалентного кобальта неудобно вследствие его сильных окислительных свойств и малой скорости реакции [75a]. Для получения кобальтовых комплексов (2:1) тридентатных азокрасителей большая часть применяемых методов основана на взаимодействии азосоединения с солью двухвалентного кобальта или его комплексом при относительно высоких рН. Во всех случаях образуется диамагнитный комплекс трехвалентного кобальта. Превращение двухвалентного кобальта в трехвалентный происходит самопроизвольно с большой легкостью за счет кислорода воздуха. Если реакция осуществляется без доступа воздуха, имеет место частичное восстановление азосоединения [29]. Чтобы предотвратить этот процесс, рекомендовано использовать различные окислители.

Трудности, которые иногда возникают при получении кобальтовых комплексов красителей (2:1) при относительно высоких значениях рН, связаны с выпадением в осадок гидроксида

кобальта, тяжело отделяемой от продукта реакции. Их можно избежать, если реакцию проводить в присутствии ди- или триэтанол-амина [101].

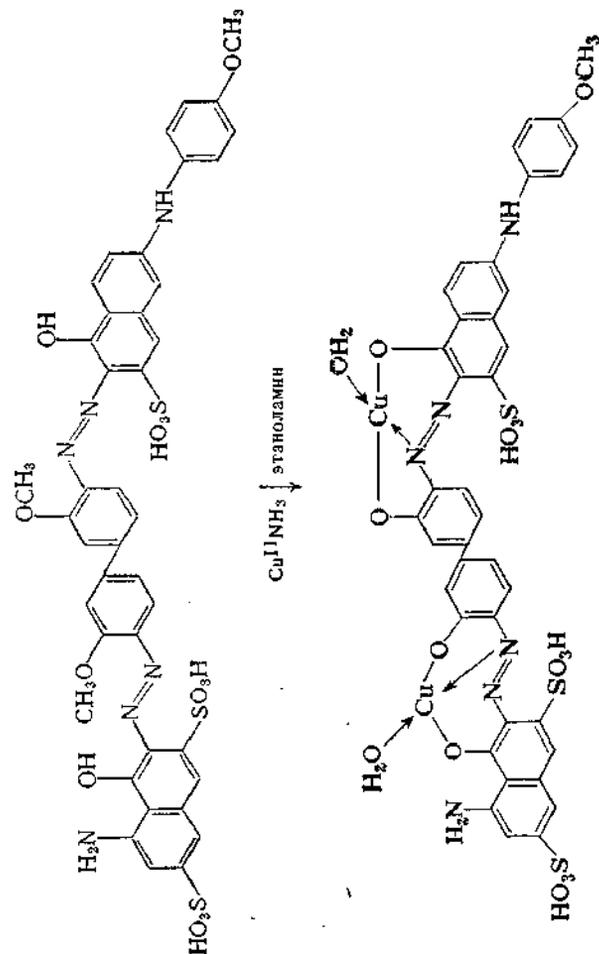
Получение кобальтовых комплексов красителей (1:1), в которых координационная сфера металла заполняется моно-, ди- или тридентатными азотсодержащими донорными лигандами, а также несимметричных кобальтовых комплексов красителей (2:1), описано довольно подробно.

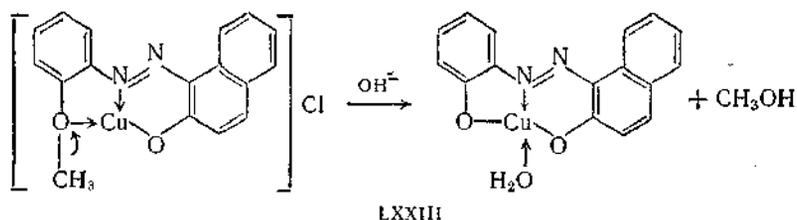
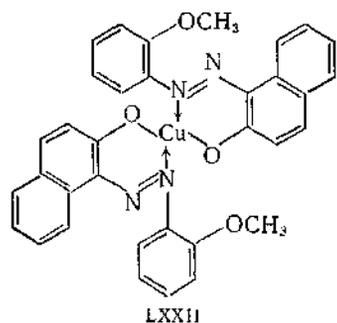
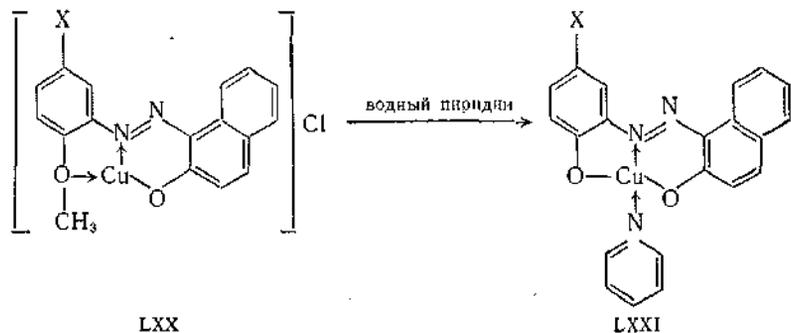
Медные комплексы. Получение медных комплексов тридентатных азокрасителей обычно осуществляется взаимодействием азосоединения с солью меди в водной среде при 60 °С. Однако существуют другие методы синтеза, которые представляют значительный теоретический и практический интерес.

Одновременное дезалкилирование и омеднение *o*-алкокси-*o'*-оксиазокрасителей. Этот метод [96] аналогичен процессу деметилирования в присутствии хрома и особенно важен для получения медных комплексов *o,o'*-диоксиазокрасителей, которые труднодоступны путем сочетания диазотированного *o*-аминофенола с нафтолами. Реакция обычно осуществляется [102] путем нагревания водного раствора *o*-метокси-*o'*-оксиазокрасителя с медноаммиачным комплексом в присутствии алканоламина, например диэтанол-амина (LXIX).

1-(2'-Метоксифенилазо)-2-нафтол реагирует с хлористой медью в этаноле с образованием комплекса (1:1). Мур [103] приписала этому продукту строение (LXX; X = H). Указанный комплекс легко подвергается деметилированию в водном пиридине и дает медный комплекс 1-(2'-оксифенилазо)-2-нафтола (LXXI) [104]. В противоположность этому медный комплекс (2:1) 1-(2'-метоксифенилазо)-2-нафтола (LXXII) [246, 103] подвергается такой реакции очень медленно [104]. Это приводит к выводу, что для процесса деметилирования необходимо, чтобы метоксигруппа участвовала в образовании комплекса.

Мур [104] показала также, что скорость дезалкилирования медных комплексов, подобных (LXX), зависит от характера заместителя в пара-положении к метоксигруппе, при этом заместители X по их эффекту можно расположить в следующий ряд $\text{NO}_2 > \text{H} > \text{OCH}_3 > \text{CH}_3 > \text{Cl}$. Такие результаты позволяют сделать вывод о нуклеофильной атаке гидроксильным ионом углеродного атома, связанного с метоксигруппой. Этому процессу способствует оттяжка электронов благодаря координационной связи метоксигруппы, а также наличие электроноакцепторных групп в *n*-положении. Однако в отличие от замещения атома хлора в *o*-положении (см. ниже), метоксигруппа не может быть нуклеофильно вытеснена молекулой аммиака или амином. Это дает основание предположить, что метильная группа уходит в виде карбониевого иона (LXXIII); процесс облегчается координационной связью





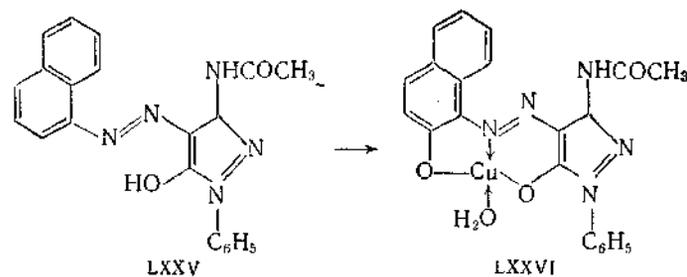
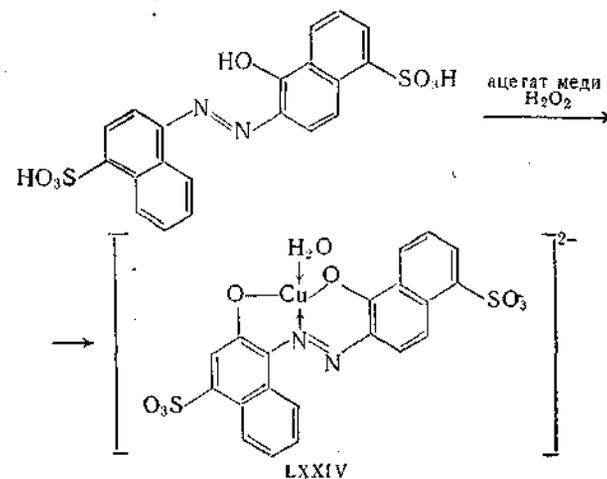
метоксигруппы, а также электроотрицательными заместителями в пара-положении.

Окислительное омеднение *o*-оксиазокрасителей. В этом методе, которому посвящен обзор Пфитцнера и Баумана [105], обработка *o*-оксиазокрасителя окислителем в присутствии ионов меди [106] приводит к образованию медного комплекса *o,o'*-диоксиазокрасителя (LXXIV). В качестве окислителя чаще всего используются перекись водорода, однако применяется также Na₂O₂ и соли надкислот — Na₂S₂O₈, NaBO₃. Реакция обычно проводится в водной среде при 40–70 °С и pH = 4,5–7,0.

Недавно Идельсон с сотрудниками [68] показали, что медные комплексы нафтолазопиразолонов (LXXVI) могут быть получены из нафталиназопиразолонов (LXXV) с почти количественным выходом в очень мягких условиях. Метод заключается в добавлении перекиси водорода к раствору медного комплекса нафталиназо-

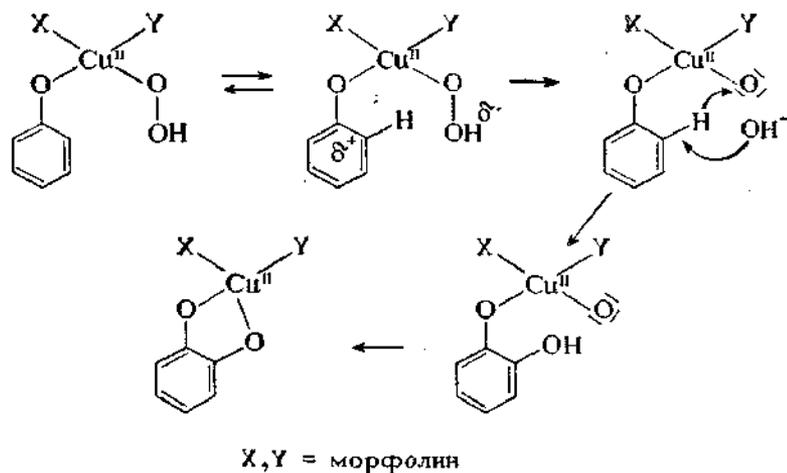
пиразолона в диметилформамиде при $-10 \div 0$ °С. Успешное течение реакции определяется полнотой превращения азосоединения в комплекс (1:1). Окисление медных комплексов (1:1) *o*-оксиазокрасителей в медные комплексы соответствующих *o,o'*-диоксиазокрасителей было описано Йошида и др. [107].

Однако названные выше авторы ни разу не выделяли медные комплексы (1:1) *o*-оксиазосоединений, а обрабатывали растворы, содержащие азосоединение и избыток ацетата меди, перекисью водорода. Окисление проводили в диметилформамиде [68], или в водной уксусной кислоте [107]. В действительности, однако, медный комплекс (1:1) не образуется [26], так как 1-фенилазо-2-нафтол реагирует с ацетатом меди, давая комплекс (2:1) (XXVI) даже в присутствии большого избытка ионов металла. Применение эквимолекулярного количества медной соли необходимо для образования медного комплекса (1:1) *o,o'*-диоксиазосоединения, который является конечным продуктом реакции:



Брэкман с сотрудниками [108] изучили *o*-гидроксилирование фенолов перекисью водорода в присутствии медного катализатора и предложили механизм реакции, в которой место вступления

гидроксильной группы определяется локализацией гидроперекисного радикала в медном комплексе:

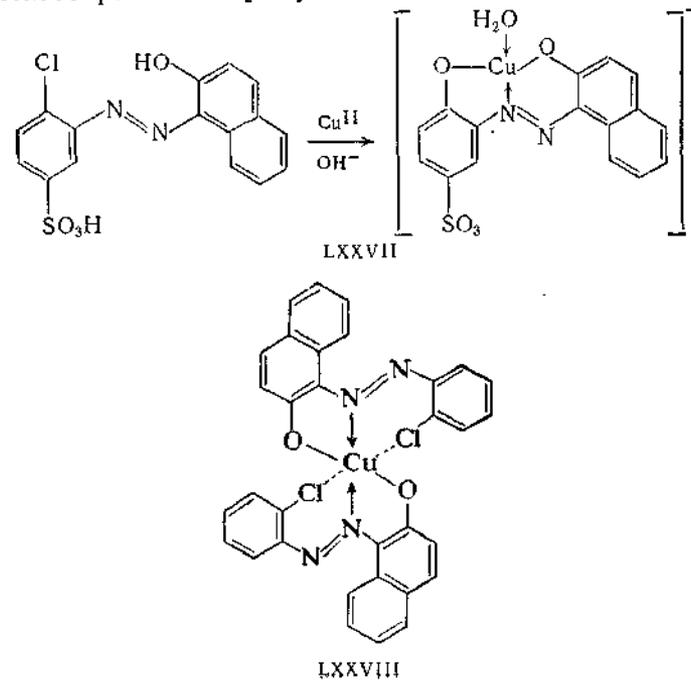


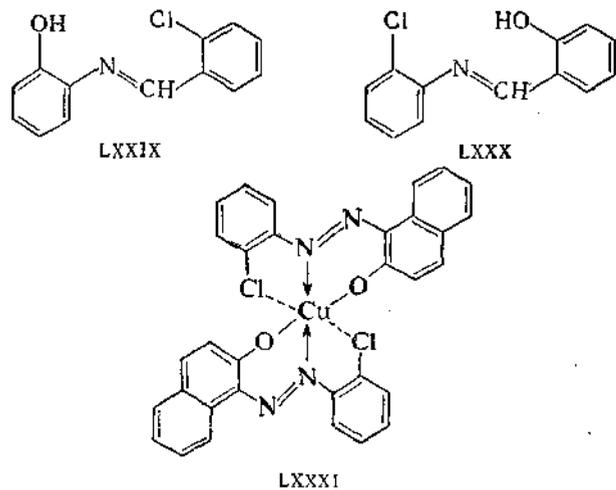
Как видно, образование гидроперекисного радикала при атоме меди, как показал Глазнер [109], идет при простом присоединении $-\text{OOH}$ к CuO . Вероятно, аналогичный механизм имеет место при окислении медных комплексов *o*-оксиазокрасителей в медные комплексы *o,o'*-диоксиазокрасителей, а локализация атаки окислителем в *o*-положении объясняется его участием в комплексообразовании [108].

Получение медных комплексов из *o*-хлор-*o'*-оксиазосоединений. *o*-Хлор-*o'*-оксиазосоединения используются для синтеза медных комплексов *o,o'*-диоксиазокрасителей в тех случаях, когда прямое получение последних затруднено. Например, для получения медного комплекса (LXXVII) *o*-хлор-*o'*-оксиазокраситель обрабатывают солью меди в присутствии нейтрализующего агента. Как показал Степанов [111], наиболее интересным в этой реакции является легкость замещения атома хлора гидроксильной группой. Ароматическое замещение хлора протекает в мягких условиях только в случае сильной активации электроотрицательными заместителями, находящимися в орто- или пара-положениях. В присутствии солей меди атом хлора в *o*-хлор-*o'*-оксиазокрасителях может также вытесняться другими нуклеофилами, например алкокси-, алкиламино-, ариламиногруппами, остатком сульфоновой кислоты [112]. Реакция протекает в щелочной среде при 50°C . Высокая подвижность атомов галогена в *o*-галоген-*o'*-оксиазокрасителях в описанных условиях не может быть объяснена активирующим влиянием азогруппы [113]. Существенно, что для протекания реакции подобного типа недостаточно присутствия каталитических

количеств меди, а требуются почти стехиометрические количества этого реагента. В связи с этим Степанов [114] показал, что медный комплекс азосоединения 1-(2'-хлорфенилазо)-2-нафтола легко реагирует с нуклеофильными агентами с замещением атома хлора. Степанов [115] предположил, что высокая подвижность хлора объясняется взаимодействием этого атома с металлом в комплексе (LXXVIII). Атом металла в этом комплексе является частью пятичленного хелатного кольца, включающего кислородный атом. В подтверждение высказанного предположения Степанов [116] показал, что Шиффово основание (LXXIX) реагирует с алкоксилами в присутствии ионов меди с замещением атома хлора на алкоксигруппу, в то время как изомерное соединение (LXXX) в эту реакцию не вступает.

Однако было доказано [26, 26а], что *o*-оксиазосоединения образуют медные комплексы, в которых атом меди является частью шестичленного хелатного кольца, включающего кислородный атом. Поведение двух Шиффовых оснований (LXXIX) и (LXXX) удивительно, так как известно, что хотя медные комплексы азометинного типа (LXXX) обладают умеренной устойчивостью, подобные комплексы изомерных (LXXIX) не стабильны [117]. Это объясняется активацией последних к гидролизу благодаря наличию формального положительного заряда на атоме азота, участвующем в комплексообразовании [118]:





Все имеющиеся данные указывают на то, что активирование *o*-галогенов в медных комплексах *o*-галоген-*o'*-оксиазокрасителей происходит за счет их координационной связи с металлом, так как галогены в медных комплексах *m*- или *n*-хлор-*o'*-оксиазокрасителей такой необычной подвижностью не обладают. Однако вместо структуры, предложенной Степановым, была бы предпочтительней структура, в которой атом меди является частью шестичленного хелатного кольца, включающего кислородный атом (LXXXI)*. Образование промежуточных комплексов подобного рода будет активировать углеродный атом, несущий атом хлора, к нуклеофильной атаке.

Более редкие тридентатные азокрасители

Гетероциклические азокрасители. В последние годы появилось большое число патентов по металлическим комплексам *o*-оксиазокрасителей, содержащих гетероциклический донорный атом (обычно, азот), расположенный таким образом, что азокраситель выполняет роль тридентатного лиганда. Красители этого типа, в основном, используются для крашения металлосодержащих поли- α -олефинов. Эта область слишком обширна, чтобы обсуждать ее детально, но для иллюстрации в табл. I приведены типы используемых красителей и соответствующие патенты.

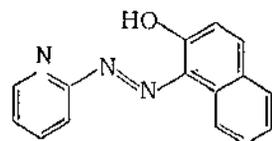
* В последующих работах (1965—1967 гг.), основываясь на результатах физико-химических исследований *o*-галоген-*o'*-оксиазосоединений и их комплексов с медью, Степанов с сотрудниками приписывает комплексам строение шестичленных хелатных циклов типа (LXXXI), включающих атом кислорода [см. ЖОрХ, 1, 1789 (1965); 2, 2209, 2212 (1966); ЖОХ, 36, 1930 (1966); 37, 2138 (1967)]. — Прим. ред.

Таблица I

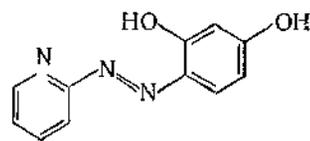
Тридентатные металлизруемые азокрасители — производные гетероциклических диазосоставляющих

Патент	Фирма	Типичное азосоединение
Фр. пат. 1396150	CIBA	
Бельг. пат. 659748	FH	
Бельг. пат. 644279	Allied Chem. Corp.	
Бельг. пат. 643554	Allied Chem. Corp.	
Англ. пат. 1038915	Toyo Rayon	
Англ. пат. 1016248	FBu	
Англ. пат. 1016248	FBu	

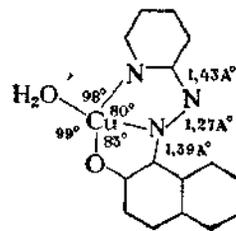
Некоторые азокрасители подобного типа, в особенности пиридиназо-2-нафтол (ПАН) (LXXXII) и пиридиназорезорцин (ПАР) (LXXXIII) были использованы в спектральном и объемном методах анализа ионов металла, а также для их разделения с помощью экстракции растворителями. В связи с этим металлические комплексы этих красителей были довольно детально исследованы различными авторами [119]. Необычные данные, опубликованные в некоторых работах, вынудили Фернандо с сотрудниками [120] провести рентгеноструктурное исследование кристаллического медного комплекса пиридиназо-2-нафтола $[\text{Cu}(\text{ПАН})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ (LXXXIV). Молекула имеет почти плоское строение и обычные для связей $\text{Cu}-\text{N}$ и $\text{Cu}-\text{O}$ межатомные расстояния. Сохранение двосвязанного характера азогруппы говорит об отсутствии значительной делокализации электронов в хелатном кольце, образованном азогруппой. Это свидетельствует также о том, что молекула содержит два аннелированных пятичленных хелатных кольца.



LXXXII



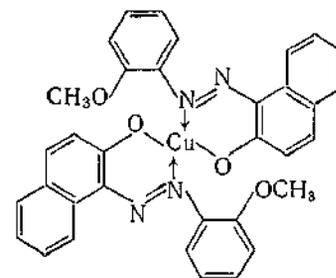
LXXXIII



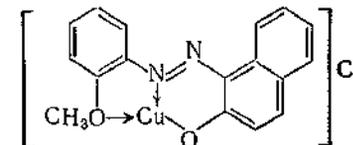
LXXXIV

o-Алкокси-*o'*-оксиазокрасители. В 1927 г. Криппа [246] синтезировал медный комплекс 1-(2'-метоксифенилазо)-2-нафтола состава 2:1, в котором метоксигруппы не принимали участия в комплексообразовании (LXXXV). Совсем недавно Мур [103], осуществляя реакцию того же азосоединения с хлористой медью в этаноле, выделила комплекс, имеющий состав 1:1. Мур считала, что метоксигруппа координационно связана с медью и приписала комплексу структуру (LXXXVI). Комплекс был весьма неустойчив и легко превращался в продукт, идентичный соединению, полученному Криппа при встряхивании с этанольным раствором аммиака на холоду. Это позволило сделать предположение о слабой связи между метоксигруппой и атомом меди. Подтверждение того,

что *o*-метокси-*o'*-оксиазокрасители могут являться тридентатными лигандами, было получено при исследовании их стабильности [121].



LXXXV



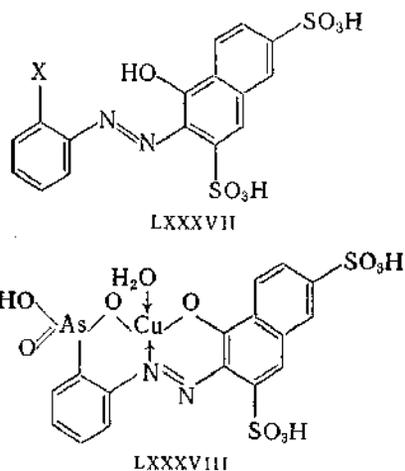
LXXXVI

Металлические комплексы *o*-алкокси-*o'*-оксиазокрасителей недостаточно устойчивы и не применяются в качестве красителей. Это наблюдение является важным в связи с образованием медных и хромовых комплексов *o,o'*-диоксиазокрасителей при одновременном деметилировании и металлизации *o*-алкокси-*o'*-оксиазосоединений.

o-Тиоалкокси-*o'*-оксиазокрасители. Как и в предыдущих случаях, доказательство участия *o*-тиоалкоксигруппы в образовании металлического комплекса было получено [121] при определении констант устойчивости. Хотя металлические комплексы *o*-тиометокси-*o'*-оксиазосоединений более устойчивы, чем комплексы соответствующих *o*-метокси-*o'*-оксиазопроизводных, их стабильность как красителей еще слишком мала. В противоположность *o*-метокси-*o'*-оксиазокрасителям, *o*-тиометокси-*o'*-оксиазокрасители при обработке солями металлов не подвергаются деметилированию [122].

o-Оксиарилазоариларсоновые и o-оксиарилазоарилфосфоновые кислоты. *o*-Оксиазокрасители, содержащие в *o*-положении арсоновый остаток, были предложены в качестве реагентов для анализа некоторых металлов. Например, 2-(2'-окси-3',6'-дисульфанафтил 1'-азо)фениларсоновая кислота [LXXXVII; X = AsO(OH)₂] применялась для определения тория [123]. В литературе отсутствуют какие-либо сведения о применении в качестве красителей комплексов, содержащих фосфоновый остаток [LXXXVII; X = PO(OH)₂]. Устойчивость медных комплексов соединений (LXXXVII), где X = PO(OH)₂ и AsO(OH)₂, несколько ниже, чем медного комплекса (LXXXVII), в котором X = COOH. Это является результатом более кислого характера остатков фосфоновой [124] и арсоновой кислот по сравнению с карбоксильной группой. Координация усиливает кислотность остатка арсоновой кислоты в медном комплексе (LXXXVIII), в результате такие комплексы имеют большую растворимость, чем их аналоги, содержащие карбоксильную группу. Однако в случае хромовых комплексов (2:1) повышение кислотности приводит к снижению их способ-

ности окрашивать шерсть из нейтральной ванны и красители имеют меньшую прочность к мокрым обработкам, чем их аналоги с карбоксиллом [125].

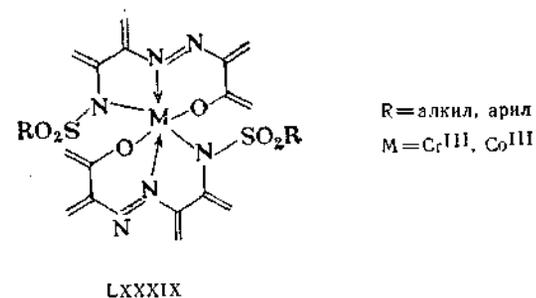


Оксиарилазоарилсульфокислоты и сульфамиды. Хромовые комплексы (2:1) были получены [126] из *o*-оксиазокрасителей, имеющих в *o*-положении сульфогруппу. Несмотря на сильноокислый характер сульфогруппы, красители этого типа могут выступать в качестве тридентатных лигандов и образуют комплексы, имеющие граневую конфигурацию. Не удивительно, что такие комплексы очень неустойчивы и легко деме­таллизируются. Шетти [71] отмечает, что в этих красителях расстояние между донорными атомами, расположенными в *o*-положениях к азогруппе, на 0,65 Å короче, чем расчетное расстояние, необходимое для образования граневого комплекса. Он считает, что недостаточная стабильность является результатом напряженности молекулы. Несомненно, этот фактор играет определенную роль. Однако отсутствие устойчивости должно объясняться главным образом очень низкой основностью аннона сульфокислоты, а следовательно, слабыми донорными свойствами этой группы. Рассматриваемые комплексы не имеют применения как красители [71] и окрашивают шерсть в оранжево-коричневые цвета с низкой светопро­чностью и плохой прочностью к стирке, поту.

Хромовые комплексы (2:1) с граневыми конфигурациями были получены также из *o*-оксиазосоединений, имеющих в *o*-положении сульфамидные группы [126]. Они чрезвычайно неустойчивы и как красители не используются.

***o*-Окси-*o'*-(алкил или арил)-сульфониламиноазокрасители.** *o*-Оксиазокрасители, содержащие в *o*-положении алкильную или арилсульфониламиногруппы, реагируют с солями хрома и кобаль-

та с образованием комплексов (2:1), в которых в каждой молекуле азосоединения замещено два протона [126] (LXXXIX). В обоих случаях был обнаружен только один изомер. Сравнивая спектры этих соединений со спектрами соответствующих комплексов, аналогичных *o,o'*-диоксиазокрасителей, Шетти пришел к выводу, что они имеют реберную конфигурацию. В отличие от комплексов



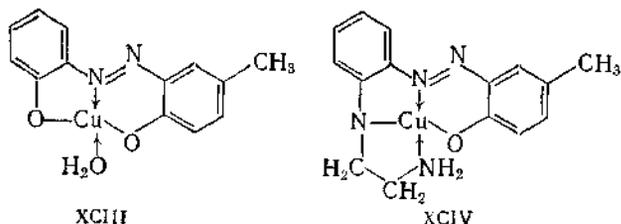
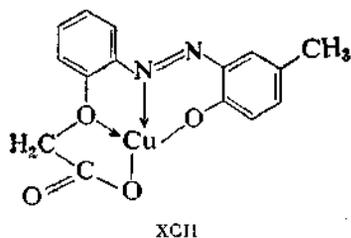
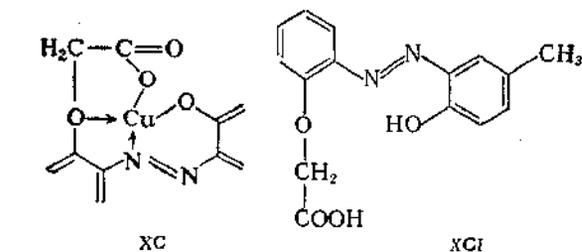
красителей, содержащих *o*-окси-*o'*-сульфо- или сульфамидную группы, рассматриваемые комплексы обладают достаточной стабильностью и используются в качестве красителей [127].

ТЕТРАДЕНТАТНЫЕ АЗОКРАСИТЕЛИ

o-Оксиазокрасители, содержащие в *o*-положении остаток гликолевой кислоты, образуют металлические комплексы, в которых металл является членом трех аннелированных хелатных колец (XC) [9a]. К выводу о том, что карбоксильная группа участвует в образовании комплекса, впервые пришла Мур [128]. Позднее это было подтверждено определением констант устойчивости [129]. Медные комплексы рассматриваемых азосоединений используются в качестве прямых красителей (см. гл. XLVIII). Бэр [130] показал, что в мягких условиях 2-окси-5-метил-2'-карбоксиметоксизобензол (XCI) реагирует с солями меди с образованием комплекса (XCII), в то время как в более жестких условиях получается комплекс (XCIII). Отщепление карбоксиметильной группы идет в условиях красильной ванны [130]. Это можно сравнить с процессом деме­тирования под действием меди в случае *o*-алкокси-*o'*-оксиазокрасителей. Интересно отметить, что такой распад является первой стадией выцветания металлических комплексов подобных красителей [26].

Медные комплексы *o*-окси-*o'*-(β-аминоэтиламино) азокрасителей (XCIV) получались [130] реакцией *o*-хлор-*o'*-оксиазокрасителей с этилендиамином в присутствии солей двухвалентной меди. Красители были испытаны для крашения нейлона. Однако сообщается

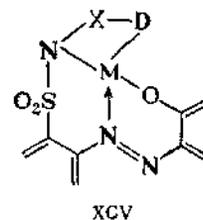
[130], что получаемые выкраски обладают очень низкой прочностью:



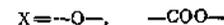
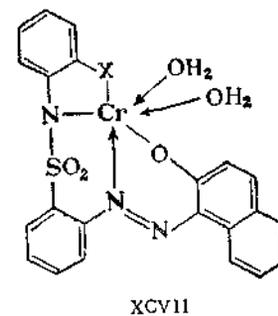
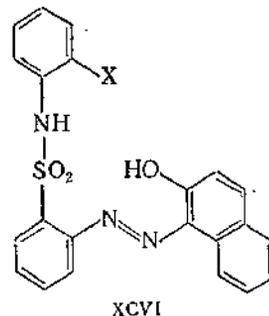
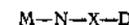
Было показано, что *o*-окси-*o'*-сульфамидоазокрасители играют роль тридентатных лигандов, но низкая прочность образующихся комплексов не позволяет использовать их в качестве красителей.

Известно [10а], что более устойчивый комплекс возникает с тем хелатообразователем, который дает с данным металлом большее число аннелированных хелатных колец. Поэтому Шетти и Аккерман [50] попытались повысить стабильность металлических комплексов красителей, содержащих указанную выше протравную группировку, и исследовали эффект введения *N*-заместителей, способных образовать дополнительное хелатное кольцо (XCV). Если в красителях (XCVI; X = H), то хромовые комплексы неустойчивы. Введение OH- или COOH-групп повышает стабильность комплексов (XCVII). Замена *o*-карбоксо- или *o*-оксифенильной группы в (XCVI) группой CH₂COOH приводит к красителям, дающим устойчивые комплексы в то время, как такое же введение остатка —CH₂CH₂OH в значительной степени снижает комплексообразующую способность. Это является следствием слабых коор-

динационных свойств оксиэтильной группы по сравнению с карбоксильной или фенокси группами.



D — донорная группа;
X — мостиковая группа,
которая входит в состав
пяти- или шестичленного
хелатного кольца



В табл. II представлено несколько других типичных примеров, описанных в литературе. В некоторых случаях координационная сфера металла заполняется неокрашенными бидентатными лигандами.

ПЕНТАДЕНТАТНЫЕ АЗОКРАСИТЕЛИ

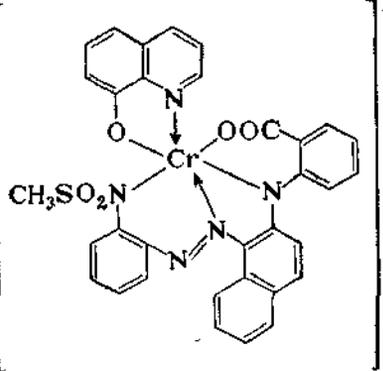
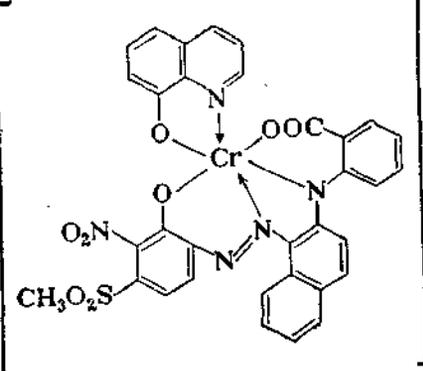
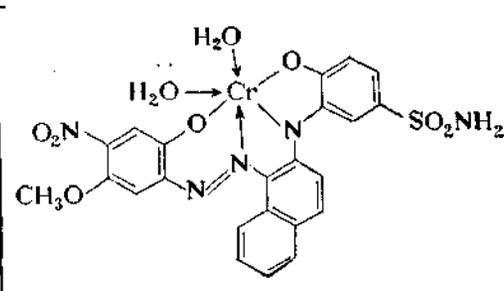
Пентадентатные азокрасители, образующие металлические комплексы с четырьмя аннелированными хелатными кольцами, довольно редки. Сообщается [131], что красители (XCVIII) красят шерсть в зеленые тона из нейтральных ванн.

ГЕКСАДЕНТАТНЫЕ АЗОКРАСИТЕЛИ

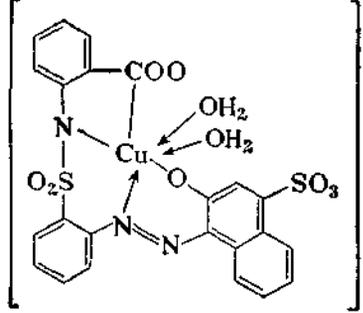
В результате развития исследований металлических комплексов *o*-окси-*o'*-сульфамидоазокрасителей, Шетти и Аккерманн [50] синтезировали хромовые и кобальтовые комплексы гексадентатных азокрасителей (XCIX). В отличие от хромовых и кобальтовых комплексов (2:1) *o*-окси-*o'*-сульфамидоазокрасителей подобные красители являются устойчивыми и дают на шерсти коричневые выкраски, обладающие хорошей прочностью к мокрым обработкам и очень высокой светопрочностью [132]. Шетти [133] пришел к выводу, что комплексы этого типа имеют граневую

Таблица II

Металлические комплексы тетрадентатных азокрасителей

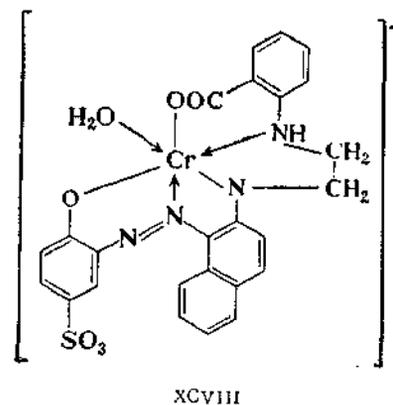
Патент	Фирма	Типичная структура	Свойства
Пат. США 3125561	Gy		Красит шерсть из нейтральной ванны в чистый синевато-зеленый цвет с хорошей прочностью к свету и мокрым обработкам
Англ. пат. 812151	Gy		Красит шерсть из уксуснокислой ванны в чистый желтовато-зеленый цвет с хорошей прочностью
Бельг. пат. 581378	FBy		Красит шерсть в зеленый цвет с хорошей прочностью (заявлено также о красителях, в которых оксигруппа в диазосоставляющей заменена на карбоксильную)

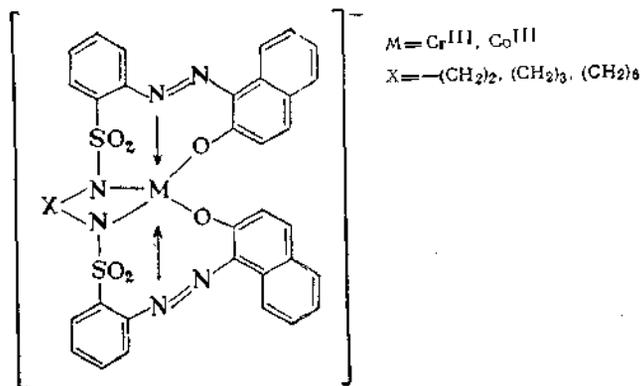
Продолжение

Патент	Фирма	Типичная структура	Свойства
Англ. пат. 778262	Gy		Красит шерсть в синевато-красный цвет с хорошей прочностью

конфигурацию, так как их спектры очень похожи на спектры хромовых комплексов (2:1) 1-(2'-карбоксифенилазо)-2-нафтола.

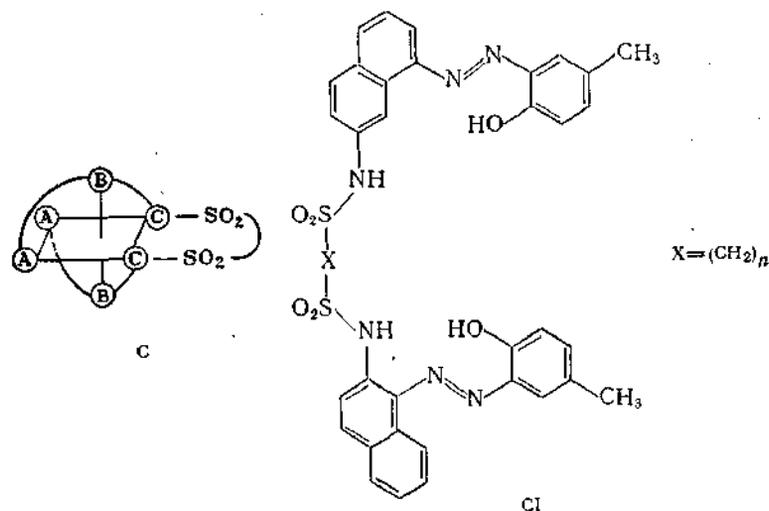
Сравнение комплексов (XCIX), где X = (—CH₂—)₂, (—CH₂—)₃ и (—CH₂—)₆, содержащих, соответственно, пяти-, шести- и девятичленные «мостиковые» хелатные кольца, позволило Шетти [134] проследить влияние размера хелатного кольца на их устойчивость. Тогда как комплексы, имеющие пяти- и шестичленные мостиковые кольца устойчивы и имеют аналогичные электронные спектры, комплекс, содержащий девятичленное хелатное кольцо, значительно менее стабилен и заметно отличается по спектру поглощения. Шетти объясняет низкую устойчивость последнего напряженностью девятичленного хелатного кольца.





XСІХ

Хромовые и кобальтовые комплексы (2:1) с пятью аннелированными кольцами имеют реберную конфигурацию (С) и были получены [135] из красителей типа (СІ). Электронные спектры хромовых комплексов (СІ; $n = 2$) и (СІ; $n = 3$) заметно отличаются от спектров хромовых комплексов (2:1) соответствующих тридентатных *o*-окси-*o'*-алкилсульфониламиноазокрасителей



СІ

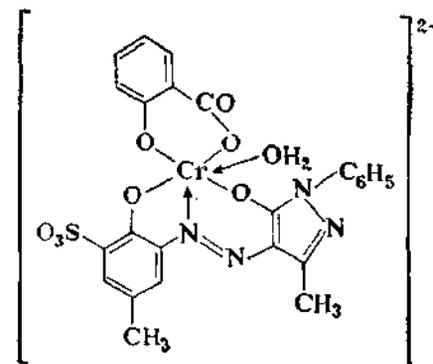
Это различие было приписано напряженности семи- и восьмичленных мостиковых хелатных колец. Однако электронный спектр хромового комплекса (СІ; $n = 10$), содержащего ненапряженное 15-членное хелатное кольцо, идентичен спектру соответствующего комплекса с открытой структурой. Шетти [136] выявил связь между

напряженностью и светопрочностью комплексов этого типа, обнаружив, что менее напряженные комплексы имеют более высокую устойчивость к свету.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ (1:1) С БЕСЦВЕТНЫМИ ЛИГАНДАМИ, ИСКЛЮЧАЯ ВОДУ

Тридентатные азокрасители

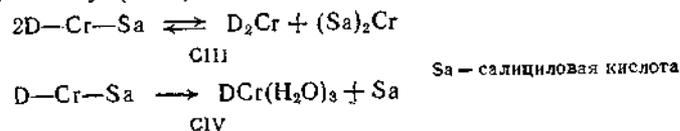
Согласно Эндеру и Мюллеру [137], хромовые комплексы азокрасителей (1:1) присоединяются к шерсти посредством координационных связей с ионом хрома. Этой точки зрения придерживаются Валько [138, 139] и Ретти [140]. В результате образования такой связи краситель теряет способность мигрировать. Так как шерсть является неоднородным волокном, то относительно более реакционноспособные хромовые комплексы (1:1), содержащие в качестве лигандов воду, обладают неудовлетворительной эгализирующей способностью и это создает определенные трудности при их практическом применении. С целью уменьшения скорости закрепления хромовых комплексов (1:1) красителей были синтезированы соединения, в которых координационная сфера металла, по крайней мере, частично заполнена неокрашенными полидентатными лигандами. Получены [141] хромовые комплексы несulfированных *o,o'*-диоксиазокрасителей (1:1), содержащих одну молекулу ароматической *o*-оксикарбоновой кислоты, например салициловой или сульфосалициловой. Для этого используют предложенную Барбьери [142] реакцию *o,o'*-диоксиазокрасителя с салицилатом хрома. Изучая ее, Шетти показал [143], что конечными продуктами являются комплексы (СІІ):



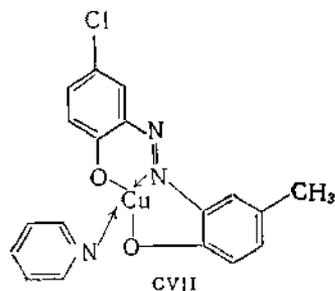
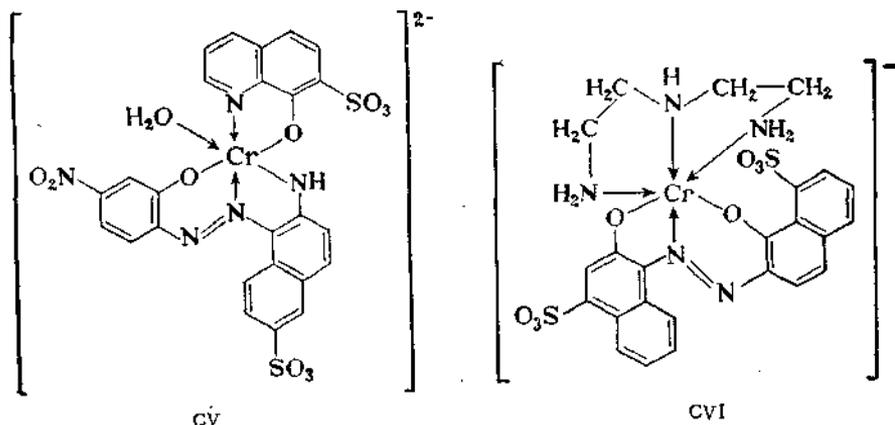
СІІ

Однако подобные комплексы легко реагируют с еще одной молекулой азосоединения, не содержащего металла, с образованием хромовых комплексов (2:1). Это создает трудность получения их

в чистом виде. Другими их недостатками являются способность легко диспропорционировать по реакции (CIII) при простом нагревании раствора, а также разлагаться в кислых средах с образованием хромовых комплексов (1:1), содержащих координационно связанную воду (CIV):



Сообщается [144], что в противоположность последним хромовые комплексы (1:1) на основе сульфированных *o,o'*-диоксиазо-, или *o*-амино-*o'*-оксиазокрасителей, содержащие координационно связанную молекулу 8-оксихинолина, являются стабильными и пригодными для крашения разнообразных материалов, особенно шерсти. Так, хромовый комплекс (CV) дает ровные синевато-зеленые выкраски на шерсти, которые обладают хорошей прочностью. Большая стабильность комплексов этого типа по сравнению с комплексами, содержащими координационную салициловую кислоту, подтверждается тем, что они могут быть получены путем реакции последних с 8-оксихинолином.



Бесцветные лиганды, содержащие гидрофильные группы, использовались для придания хромовым комплексам красителей (1:1) растворимости в воде. Получены [145] хромовые комплексы (1:1), содержащие координационно связанные 1-нитрозо-2-оксинафталин-6-сульфокислоту, 5-сульфамидосалициловую кислоту, 1,2-диоксибензол-3,5-дисульфамид и 1,8-диоксиафталин-3,6-дисульфокислоту.

В литературе приводятся также другие соединения, которые образуют в хромовых комплексах красителей (1:1) две координационные связи. Среди них шавелевая кислота, этаноламин, аминокислоты, например глицин и аланин, а также ацетилацетон [67, 68].

Получены хромовые комплексы тридентатных азокрасителей (1:1), в которых координационная сфера иона хрома заполнена бесцветными тридентатными лигандами. Например, сообщается [56], что краситель (CVI) окрашивает шерсть из слабокислых ванн в ровные голубые тона.

Получение и свойства кобальтовых комплексов тридентатных красителей (1:1), содержащих координационно связанные би- и тридентатные азотсодержащие донорные лиганды, описываются ниже.

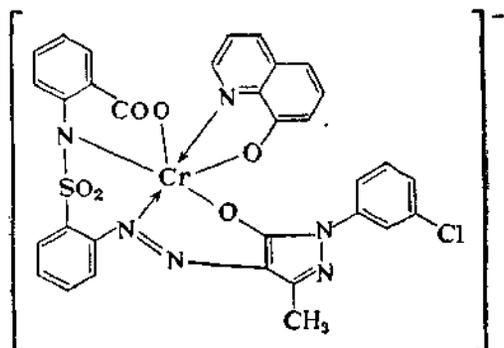
Выделены [25] медные комплексы тридентатных азокрасителей, имеющих координационно связанные анилин и пиридин. Показано, что медные комплексы *o,o'*-диоксиазокрасителей в растворе связывают другие лиганды, например пропиленгликоль [146], хинолин и 8-оксихинолин [147], этаноламин и этилендиамин [148].

Комплексы такого типа имеют относительно низкую устойчивость, при этом четвертый лиганд сравнительно легко подвергается замещению. В работе [149] сообщается, что комплексы, подобные (CVII), которые содержат координационно связанный пиридин или другие азотсодержащие гетероциклические соединения основного характера, дают ровные выкраски на нейлоне, обладающие превосходной прочностью. В противоположность этому соответствующие медные комплексы, не содержащие координационно связанного пиридина, дают в сравнимых условиях очень неровные выкраски на нейлоне.

Тетрадентатные азокрасители

В патентной литературе сделана заявка [150] на хромовые комплексы тетрадентатных азокрасителей (1:1), в которых координационная сфера металла заполняется различными бесцветными бидентатными лигандами, такими, как 8-оксихинолин, салициловый альдегид, *o*-оксиацетофенон, салициловая, пиколиновая и хинальдиновая кислоты. Эти комплексы имеют ряд преимуществ по сравнению с аналогичными хромовыми комплексами (1:1) на основе тридентатных азосоединений. В частности, вследствие уменьшения числа возможных побочных реакций они более доступны и имеют значительно более высокую стабильность. Типичный

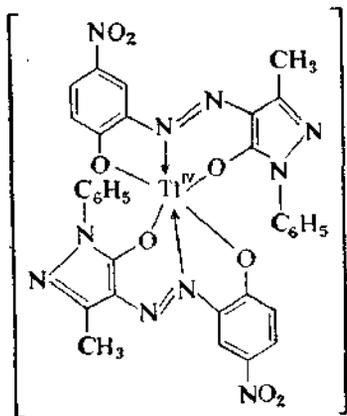
краситель этого ряда (CVIII) окрашивает шерсть из слабокислой ванны и дает ровные зеленовато-желтые выкраски с хорошей прочностью:



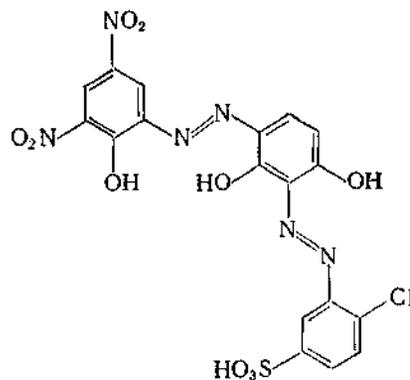
CVIII

КОМПЛЕКСЫ РЕЖЕ ИСПОЛЗУЕМЫХ МЕТАЛЛОВ

Тусклые оттенки хромовых и кобальтовых комплексов красителей с участием азосвязи были объяснены [71] уширением спектральных полос поглощения депротонированного азокрасителя, которые обуславливаются $d \rightarrow d^*$ -переходами в ионе металла. Теоретические расчеты показали [151], что переходы такого типа запрещены в комплексах металлов, имеющих незанятые d -орбитали, например в комплексах титана (IV). Сравнение выкрасок комплексов (2:1) четырехвалентного титана различных тридентатных азокрасителей, например (CIX), с соответствующими хромовыми комплексами на найлоне 6 показало, что первые во всех случаях дают более яркие оттенки. Однако их прочность значительно ниже, в результате чего красители этого ряда не имеют большого практического значения:



CIX



CX

Комплексы азокрасителей с оловом, алюминием и бором [152] также значительно ярче по оттенку, чем соответствующие хромовые и кобальтовые комплексы, но уровень их стабильности не отвечает требованиям, предъявляемым к красителям. Единственное применение таких комплексов связано с крашением алюминийсодержащего пропилен металлизированными азокрасителями [153]. В этом случае алюминиевый комплекс азосоединения образуется внутри волокна и предохраняется от разложения гидрофобной природой волокна.

В патентной литературе упоминается о комплексах азокрасителей с железом, но они не имеют значительного практического применения в текстильной технике. Однако сообщается, что комплексы, полученные обработкой дисазокрасителей, например (CX), сульфатом железа, красят кожу в коричневые тона и дают прочные выкраски [154].

УСТОЙЧИВОСТЬ

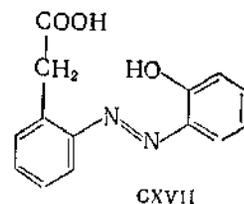
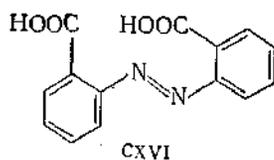
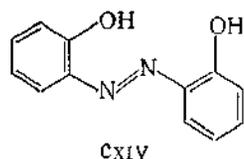
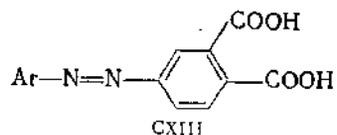
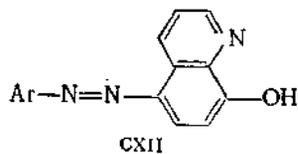
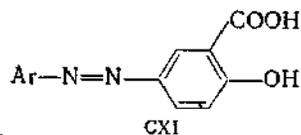
Общие сведения

На устойчивость металлических комплексов влияют следующие факторы: размер и число хелатных колец в лигандной молекуле, основность лиганда и природа металла.

Уже давно [155] в практике было замечено, что решающим фактором при получении комплекса является число атомов, участвующих в образовании хелатного кольца и что комплексы, содержащие пяти- или шестичленные кольца, являются более устойчивыми. Это было показано на многих примерах, в том числе и на металлических комплексах азокрасителей. Например, азокрасители с концевыми протравными группировками на основе салициловой кислоты (CXI) и 8-оксихинолина (CXII), которые дают с ионами металлов, соответственно, шести- и пятичленные хелатные кольца, образуют стабильные металлические комплексы. В то же время красители, содержащие остаток фталевой кислоты (CXIII), которые могут образовать семичленные хелатные кольца не устойчивы [156]. Тридентатные азосоединения, образующие с ионами металлов аннелированные 5- и 6- (CXIV) или 6- и 6-членные кольца (CXV), приводят к стабильным комплексам, в то время, как красители, способные давать аннелированные 6- и 7-членные хелатные кольца [(CXVI) и (CXVII)], образуют комплексы, устойчивость которых сравнима с устойчивостью комплексов из соответствующих бидентатных лигандов [156].

Существует правило [10а, 157], что в случае двух подобных комплексообразующих агентов наиболее стабильный комплекс будет давать тот агент, который способен образовать с данным ионом металла большее число аннелированных хелатных колец. Например, металлические комплексы бидентатных азосоединений, в

которых азогруппа образует часть металлизированной системы, имеют устойчивость, недостаточную для красителей. С другой сто-



роны, металлические комплексы тридентатных азосоединений, ион металла которых является общим членом двух аннелированных хелатных колец, являются устойчивыми продуктами и широко применяются в качестве красителей.

Устойчивость комплекса зависит также от основности хелатирующего агента. Под термином хелатирующий агент подразумевают анион, с которым фактически взаимодействует металл, а не неионизированную молекулу лиганда. Таким образом, среди родственных лигандов, хелатированных одним и тем же металлом, обычно более ионизованный лиганд дает менее устойчивый комплекс [33]. Это обобщение подтверждается результатами, полученными Калвином и Вильсоном [158] на примере комплексов замещенных салицилового альдегида, а также Калвином и Байлсом [159] в случае комплексов замещенных салицилальминиров. Этот эффект был также обнаружен для металлических комплексов *o*-оксиазосоединений (см. следующий раздел).

Влияние природы металла на устойчивость комплексов можно оценить с точки зрения электронодонорности металла и его комплексообразующей способности. Сиджвик [160] классифицирует металлы в зависимости от их тенденции к образованию комплексов с лигандами, содержащими конкретные донорные атомы. Так, трех-

валентное железо более склонно к образованию комплексов с кислородсодержащими, чем с азотсодержащими донорными лигандами. Обратная картина наблюдается для трехвалентного кобальта, в то время как трехвалентный хром проявляет одинаковую способность к образованию комплексов как с кислородсодержащими, так и азотсодержащими донорными лигандами. Это можно иллюстрировать образованием комплексов красителей трехвалентного кобальта (1:1), в которых координационная сфера металла заполняется азотсодержащими донорными лигандами.

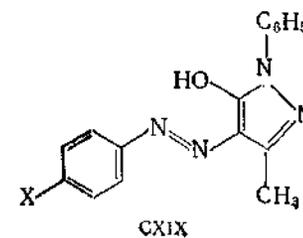
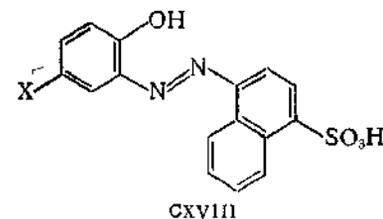
Ирвинг и Вильямс [161] установили следующий ряд устойчивости комплексов двухвалентных металлов $Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn$. В связи с этим примечательно, что медь является единственным двухвалентным металлом, широко применяемым в области металлсодержащих комплексных красителей.

Справедливость этих обобщений в случае металлических комплексов красителей была подтверждена данными исследований устойчивости, полученными рядом авторов, в частности Сневели и его сотрудниками.

Существует много методов определения констант устойчивости [79, 162]. В случае металлических комплексов азокрасителей наиболее часто применяется потенциометрический метод Бьеррума, модифицированный Калвином [158].

Бидентатные азосоединения

Связь между константой кислотной диссоциации и устойчивостью комплексов изучалась Петерсом с соавторами [33] на примере 5'-замещенных 1-(2'-оксифенилазо)нафталин-4-сульфонокислот (CXVIII):



Результаты, полученные этими исследователями (табл. III), показывают, что краситель, имеющий большую кислотность, образует менее устойчивый комплекс.

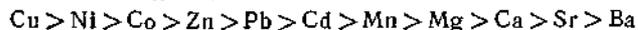
Таблица III

Кислотная диссоциация (pK) и устойчивость медного комплекса (lg K) 5'-замещенных 1-(2'-оксифенилазо)нафталин-4-сульфонокислот (CXVIII) в 40% этаноле при 25 °С

Заместитель X	pK	lg K	Заместитель X	pK	lg K
NO ₂	8,1	17,2	CH ₃	8,35	18,2
Cl	8,15	17,6	NH ₂	8,45	18,9
COCH ₃	8,2	17,8	OCH ₃	8,5	19,2

Сравнимые результаты были получены Сневели с сотрудниками [121, 163, 164] при изучении металлических комплексов 4'-замещенных 1-фенил-3-метил-4-фенилазо-5-пиразолона (CXIX). В этой серии стабильность комплексов возрастает в следующем порядке: X = NO₂ < Cl, Br < I < OCH₃ < CH₃ < H

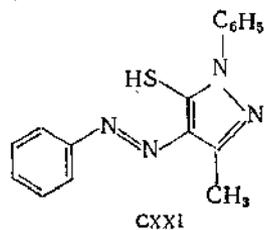
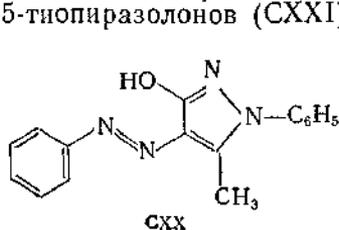
Упомянутые авторы расширили область изученных металлов и в случае двухвалентных металлов установили следующий ряд устойчивости комплексов:



Этот ряд находится в соответствии с результатами, полученными для других бидентатных лигандов [165].

Зависимость между устойчивостью комплексов и константой кислотности справедлива только для серии строго сравнимых лигандов и не может быть распространена на другие системы. Это иллюстрируется результатами, полученными Сневели [166] в случае родственных арилазо-3-пиразолонов (CXX). Несмотря на то, что эти соединения являются более сильными кислотами, чем арилазо-5-пиразолоны (CXIX), они образуют более устойчивые металлические комплексы.

Влияние природы донорных атомов в бидентатных азокрасителях на стабильность комплексов было показано [167] путем сравнения констант устойчивости металлических комплексов 1-фенил-3-метил-4-фенилазо-5-пиразолонов (CXIX) и 1-фенил-3-метил-4-фенилазо-5-тиопиразолонов (CXXI):



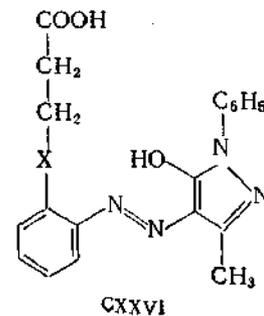
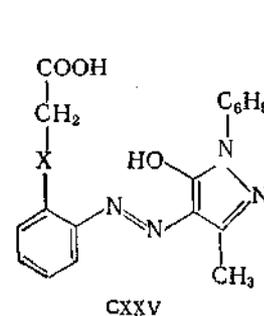
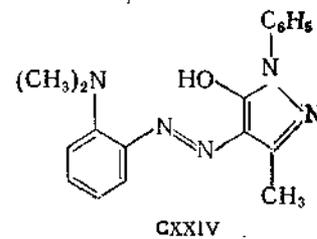
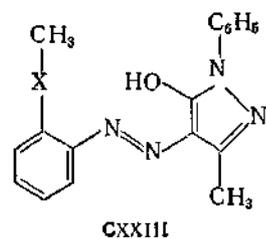
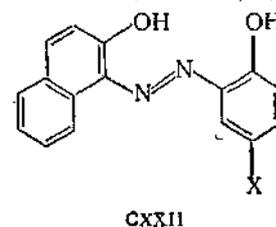
Во всех случаях последние образуют более устойчивые комплексы.

Так как анионы лигандов кислородных и сернистых аналогов имеют практически равную основность, полученные результаты четко показывают, что сера имеет большую склонность к образованию связи с ионом металла, чем кислород.

Триденатные азосоединения

Зависимость между основностью лиганда и устойчивостью металлического комплекса в ряду о,о'-диоксазосоединений была исследована Сневели с сотрудниками [78]. Они установили, что первые константы кислотной диссоциации и устойчивость медных комплексов 5'-замещенных 1-(2'-оксифенилазо)-2-нафтолов (CXXII) располагаются в следующей последовательности: X = NO₂ < Cl < H.

Влияние природы донорных атомов в триденатных протравных азокрасителях на стабильность комплекса было показано [121, 163] сравнением трех азосоединений (CXXIII) (X = O), CXXIII (X = S)

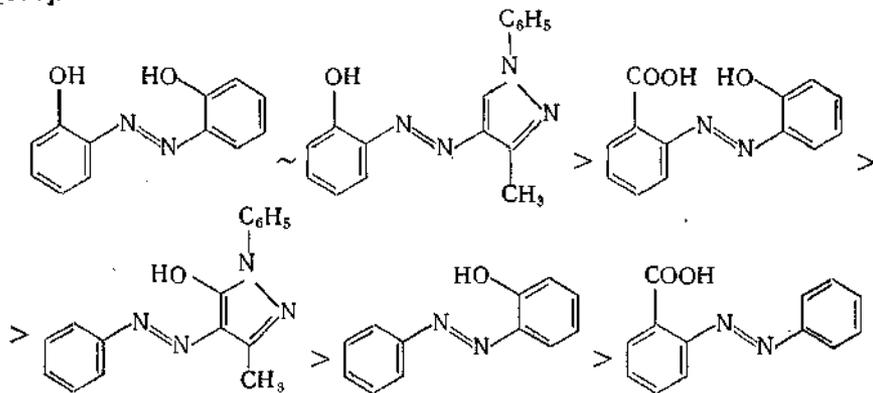


и (СХХIV). Несмотря на то, что константы диссоциации красителей (СХХIII) ($X = S$) и (СХХIII) ($X = O$) практически одинаковы, первые из указанных металлических комплексов имеют большие константы устойчивости, чем последние. Это можно сравнить с аналогичными результатами в случае бидентатных азосоединений. Наблюдаемые различия приписаны [121] π -связи [169] в сернистых аналогах. Ряд относительной устойчивости комплексов двухвалентных металлов этих трех типов красителей имеет ту же самую последовательность:

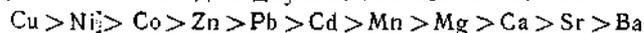


Однако имеются явные различия в случае индивидуальных металлов. Например, для никеля, кобальта, кадмия относительная устойчивость комплексов указанных трех красителей располагается в ряд: $N > S > O$. Для цинка наблюдается следующий порядок: $N > O > S$ и в случае меди: $N = S > O$.

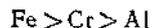
Металлические комплексы би- и тридентатных азокрасителей по их относительной устойчивости располагаются в следующий ряд [170]:



Последовательность для двухвалентных металлов



а для трехвалентных:



Однако положение трехвалентного хрома в этой серии сомнительно, так как реакция между o,o' -диоксиазокрасителями и гидратированным ионом хрома (III) в водном растворе протекает медленно даже при $100^\circ C$ и этот процесс комплексообразования трудно исследовать потенциометрическим методом [79].

Тетраидентатные азосоединения

Определение констант устойчивости металлических комплексов тетраидентатных азокрасителей было выполнено на примере красителей (СХХV) ($X = O$ и S) [129] и (СХХVI) ($X = O$ и S) [171].

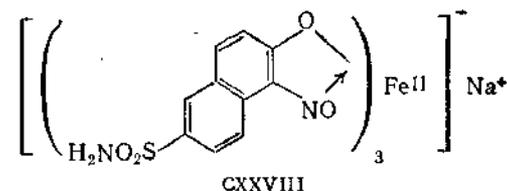
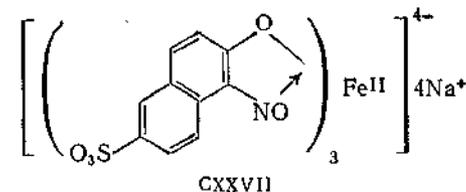
В обоих случаях серусодержащие красители образуют с двухвалентными Cu , Ni , Co и Cd более устойчивые комплексы, чем их кислородные аналоги, в то время как в случае комплексов с Zn , Mg , Mn , Ca , Sr и Ba наблюдается обратная картина.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ДРУГИХ КРАСИТЕЛЕЙ

О-НИТРОЗОНАФТОЛЫ И ОКСИИндазолы

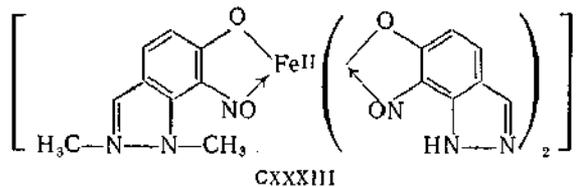
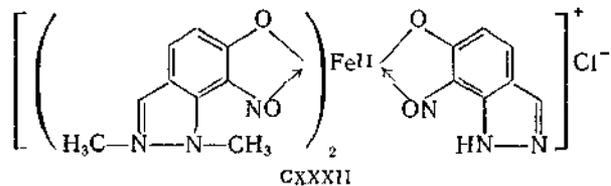
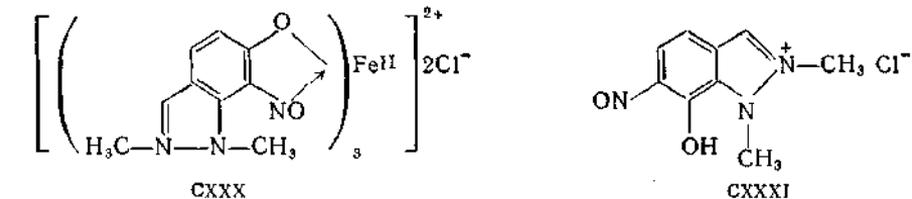
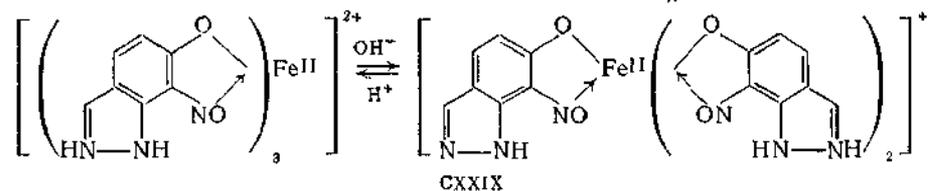
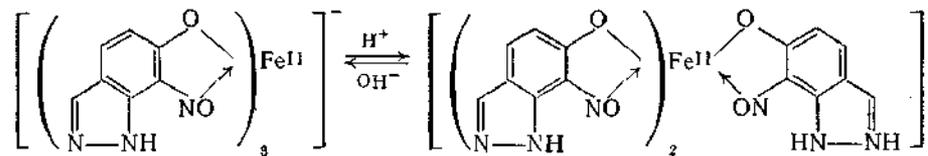
Пигмент зеленый 12 (СI 10020), представляющий собой комплекс 1-нитрозо-2-нафтол-6-сульфо кислоты (СХХVII) с железом, является первым синтетическим металлическим комплексом красителя. Он был открыт еще в 1885 г. Этот растворимый в воде комплекс красит шерсть из сильноокислой ванны и дает прочные выкраски зеленого цвета. Рассматриваемый комплекс был предшественником металлсодержащих красителей Неоланового и Палатинового ряда.

Развитие металлсодержащих азокрасителей привело к синтезу железных комплексов нитрозонафтолов, содержащих сульфамидные группы (СХХVIII). Такие производные пригодны для крашения шерсти из нейтральной или слабокислой ванн [172]:



Совсем недавно было найдено, что комплексы 5-нитрозо-6-окси- и 4-нитрозо-5-оксииндазолов с двухвалентным железом [173] обладают достаточной растворимостью в воде и пригодны для крашения шерсти и полиамидных волокон из слабокислых ванн. Они дают выкраски от зеленого до оливкового тонов, с хорошей прочностью. Сюрро [174] исследовал такие комплексы с помощью электрофореза и показал, что их заряд может изменяться в зависимости от рН среды (СХХIX). Это обусловлено амфотерным

характером гетероциклических ядер и является причиной их растворимости в воде:

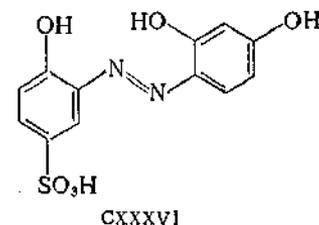
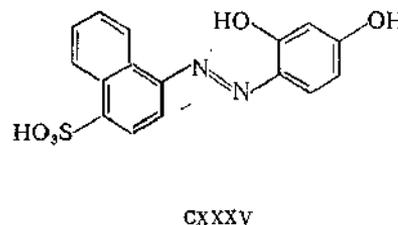
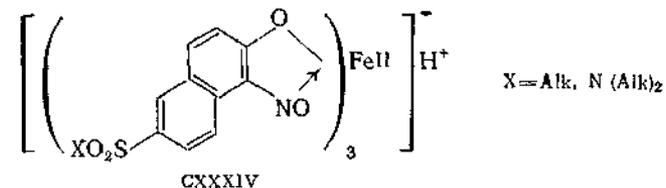


Вслед за этим Сьюро [174] удалось получить катионные комплексы железа (CXXX) из четвертичных соединений (CXXXI), а также смешанные комплексы (CXXXII) и (CXXXIII) из четвертичного продукта (CXXXI) и нитрооксидиндазола.

В литературе приводятся данные [175] о том, что комплексы 1-нитрозо-2-нафтол-6-алкилсульфонов и диалкилсульфамидов состава 3:1 могут быть получены при взаимодействии подходящего нитрозоафтаола и соли трехвалентного железа в спиртовой среде.

Однако Сьюро показал, что в действительности продуктами реакции являются комплексы двухвалентного железа состава 3:1, например (CXXXIV). Первой стадией в этом процессе является реакция окисления нитрозоафтаола трехвалентным железом. Затем образующаяся соль двухвалентного железа реагирует с оставшимся нитрозоафтаолом, давая комплекс.

Представляют интерес достижения в области комплексов на основе *o*-нитрозоафтаолов и фенолов. Продукты нитрозирования ариларезорциновых красителей образуют комплексы с железом, медью и никелем, окрашивающие кожу в коричневый цвет с превосходной прочностью к свету [176]. Некоторые из комплексов являются производными нитрозированных *o*-оксиарларезорциновых красителей и содержат две хелатирующие группировки. Примерами подобных красителей являются медный комплекс продукта нитрозирования красителя (CXXXV), а также никелевый комплекс продукта нитрозирования (CXXXVI). Сообщается, что они красят кожу соответственно в яркий рыжевато-коричневый цвет:

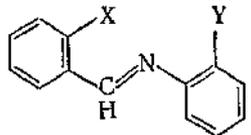


Значение агрегатного состояния пигмента недавно наглядно показано на примере никелевого комплекса 1-нитрозо-2-нафтола. Никелевые комплексы 1-нитрозо-2-нафтола являются интенсивно окрашенными соединениями, но имеют очень низкую светопрочность и поэтому не применяются [177]. Вместе с тем запатентованы [177, 178] процессы получения кристаллической устойчивой к свету формы никелевого комплекса 1-нитрозо-2-нафтола, который, как сообщается, является высокоэффективным пигментом.

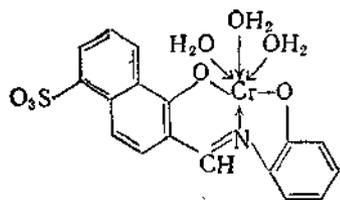
АЗОМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Азометины формально сходны с азосоединениями и в их координационной химии наблюдается много общего. Неудивительно поэтому, что изучению возможности использования металлируемых

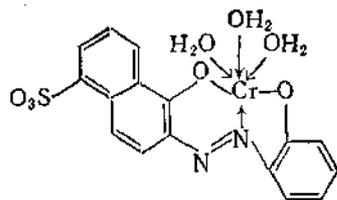
азометинов уделялось много внимания. Были исследованы [179] тридентатные диарилазометины (СXXXVII), имеющие в *o*-положении различные протравные группы (X, Y), такие, как OH, *O*-алкил, SH, *S*-алкил, NH₂, COOH и OCH₂COOH.



СXXXVII

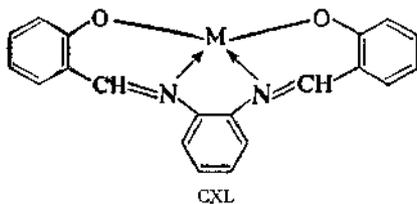
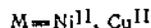


СXXXVIII

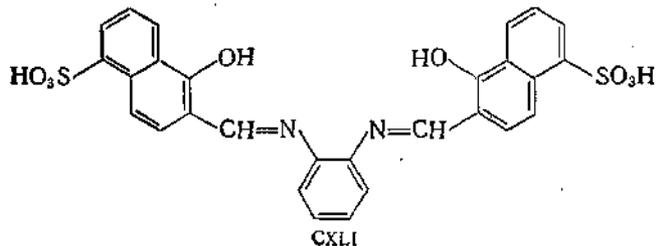


СXXXIX

Комплексы таких азометинов с железом, кобальтом, марганцем, медью, никелем и алюминием разлагаются в минеральнокислой красильной ванне. Однако хромовые комплексы *o,o'*-диоксиарил-азометинов в тех же условиях более устойчивы, несмотря на легкость гидролиза исходных азометинов под действием кислоты. Установлено [179], что свойства хромового комплекса (СXXXVIII) сравнимы со свойствами хромового комплекса соответствующего *o,o'*-диоксиазокрасителя (СXXXIX). Однако красящая способность хромовых комплексов азометинового ряда значительно ниже и они не нашли большого технического применения.



CXL

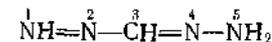


CXLI

Металлические комплексы тетрадентатных азометинов имеют тот же недостаток [179]. Таким образом, несмотря на то, что медные и никелевые комплексы (СXL) имеют высокую светопрочность, их красящая способность и яркость не соответствуют требованиям, предъявляемым к пигментам. Точно так же хромовые комплексы сульфированных тетрадентатных азометинов типа (СXLI) имеют тусклые цвета и дают на шерсти бледные выкраски с низкой прочностью к мокрым обработкам.

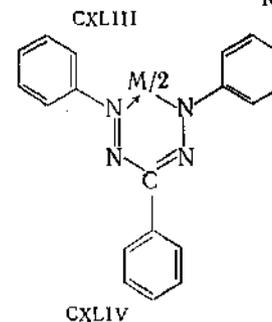
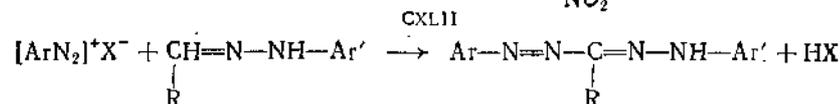
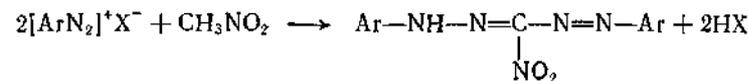
ФОРМАЗАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Формазаны, которые были открыты [180] в 1892 г., являются производными гипотетического исходного соединения



и с формальной точки зрения напоминают азосоединения. Для их получения применимы различные методы [181], в частности сочетание солей диазония с соединениями, содержащими реакционноспособную метиленовую группу, например нитрометаном (СXLII), ацетоуксусным эфиром, цианоуксусной и малоновой кислотой. Однако основным методом является реакция соли диазония с гидразоном в щелочной среде (СXLIII) [182]. Таким способом могут быть синтезированы несимметричные формазаны [183].

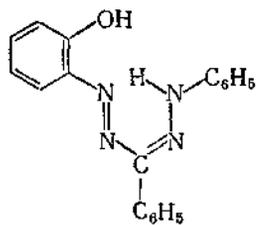
В 1941 г. Хантер и Робертс [184] установили, что 1,3,5-трифенилформазан является бидентатным лигандом и образует комплексы (2:1) с двухвалентными медью, никелем и кобальтом (СXLIV), малоустойчивые к кислотам. Исследование [185] металлических комплексов азосоединений побудило Вицингера [186, 186а, б] провести аналогичное изучение три- и тетрадентатных формазанов с целью получения более устойчивых металлических комплексов.



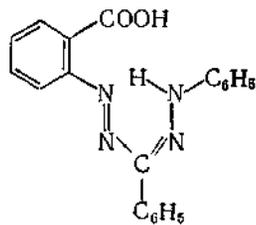
CXLIV

Триденатные формазаны

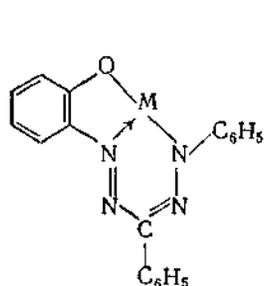
1-(2'-Оксифенил)-(CXLV) и 1-(2'-карбоксифенил)-3,5-дифенилформазаны (CXLVI) [186, 186а, б] образуют интенсивно окрашенные бициклические комплексы состава 1 : 1 с двухвалентной медью и никелем. При этом в обоих случаях происходит значительное изменение цвета, а образующиеся продукты более устойчивы к кислотам, чем металлические комплексы бидентатных формазанов. Обработка коричневато-зеленого никелевого комплекса (CXLVII) (M = Ni) пиридином приводит к образованию кристаллического продукта фиолетового цвета (CXLIX):



Красный
CXLV

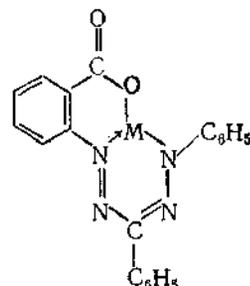


Оранжево-красный
CXLVI



Фиолетовый, M = Cu
Коричневато-зеленый, M = Ni

CXLVII

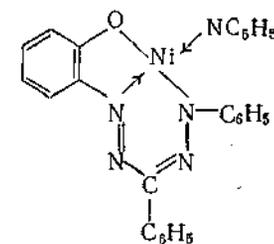


Фиолетовый, M = Cu
Светло-зеленый, M = Ni

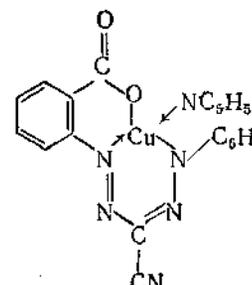
CXLVIII

Винцингеру не удалось выделить из 1-(2'-карбоксифенил)-3,5-дифенилформазана (CXLVI) продукты подобные (CXLIX). Однако при замене фенильной группы в мезо-положении (3) нитрильной группой он получил медные и никелевые комплексы, которые, реагируя с пиридином, дают (CL) и (CLI). В обоих случаях обра-

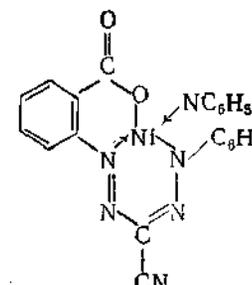
ботка пиридином приводит к значительному изменению цвета, например, никелевый комплекс меняет свой цвет от зеленого к карминово-красному:



CXLIX



CL



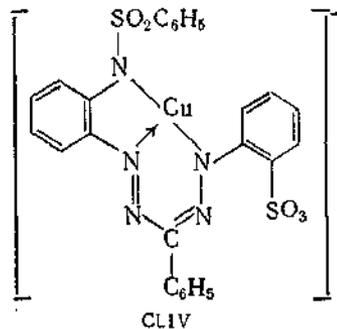
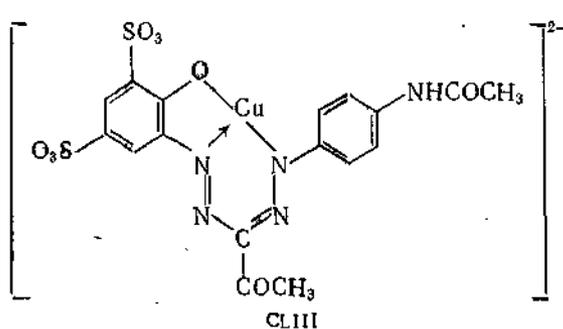
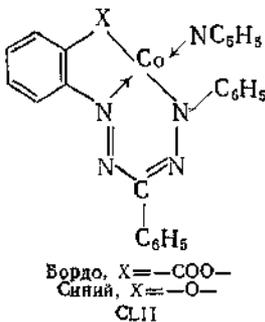
CLI

Данные элементарного анализа комплексов (CXLVII) и (CXLVIII) хорошо согласуются с предложенными формулами, предполагающими наличие кислорода в составе хелатного кольца. Это подтверждается различной растворимостью комплексов: в то время, как комплексы, содержащие координационно связанный пиридин, весьма растворимы, исходные комплексы обладают низкой растворимостью. Определение молекулярных весов [187] в бензоле показало, что комплексы являются мономолекулярными.

Эти наблюдения, а также значительное изменение цвета, происходящее при присоединении пиридина, представляют большой теоретический интерес. Исследование полученных комплексов современными методами, вероятно, позволит уточнить их стереохимию и координационное число металлов.

В отличие от меди и никеля двухвалентный кобальт не образует комплексов, аналогичных (CXLVII) и (CXLVIII), а дает только комплексы типа (CLII), более устойчивые к кислотам, чем

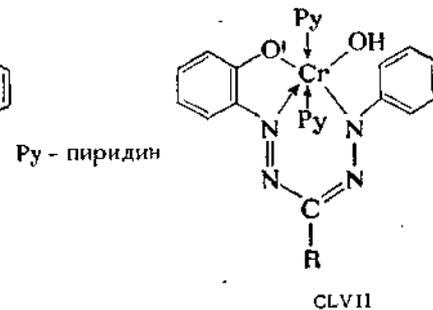
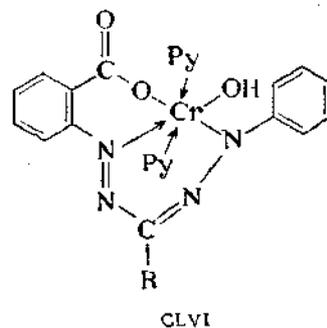
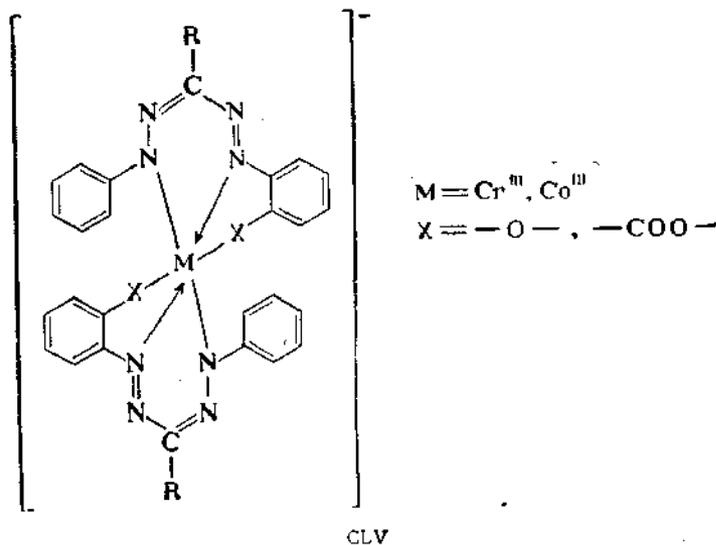
соответствующие медные и никелевые [186а, б]:



В литературе приводятся различные области применения металлических комплексов тридентатных формазанов (1:1). Например, сообщается [188], что медный комплекс (CLIII) окрашивает шерсть из кислой ванны в синий цвет и получающиеся выкраски имеют хорошую прочность. Получены также тридентатные формазаны, в которых роль донорных групп выполняют алкил- или арилсульфонил-аминогруппы. Заявлено [189], что типичный медный комплекс (CLIV) на основе подобного формазана красит шерсть в фиолетовый цвет из слабокислой ванны.

Тридентатные формазаны ведут себя подобно тридентатным азосоединениям и с трехвалентным кобальтом и хромом образуют комплексы состава 2:1 [190]. Некоторая трудность возникает при получении хромовых комплексов из простых солей хрома. Однако сообщается [186], что эффективными методами в этом случае являются, например, реакция формазана с фтористым хромом в формамиде, с трихлортрипиридинхромом (III) в кипящем пиридине или с натрийхромсалицилатом в щелочной среде. Цвет хромовых комплексов, получаемых из данного формазана, очень сильно зависит от метода синтеза. Состав образующихся продуктов полностью не выяснен. Комплексам, полученным взаимодействием тридентатных формазанов с трихлортрипиридинхромом (III) было

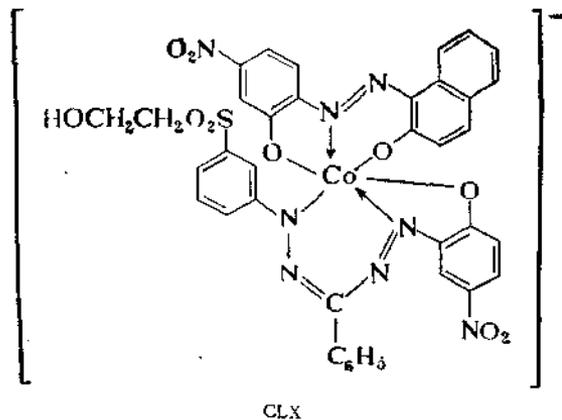
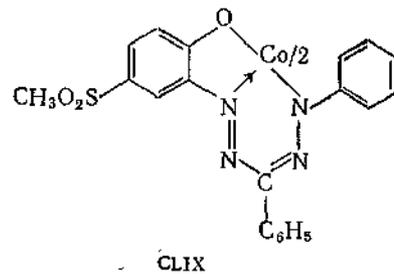
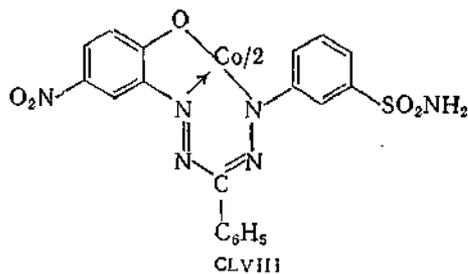
приписано [186, 186а] строение (CLVI) и (CLVII). В случае кобальтовых комплексов (2:1) Шетти с сотрудниками [191] показали, что, если ион металла является общим членом двух аннелированных шестичленных хелатных колец (CLV; X = —COO—), то



образующиеся комплексы имеют граневую конфигурацию. Реберные комплексы получаются, если ион кобальта является общим членом пяти- и шестичленного аннелированных колец (CLV; X = —O—).

Кобальтовые комплексы тридентатных формазанов (2:1), растворимость которых обеспечивается наличием сульфамидных (CLVIII) [192] или алкилсульфонильных (CLIX) [193] групп, можно сравнить с аналогичными металлическими комплексами тридентатных азосоединений (2:1). Подобно азопроизводным они дают ровные выкраски на шерсти из слабокислых красильных ванн.

Металлические комплексы красителей, обладающие хорошими красящими свойствами, особенно в случае полиамидных волокон, образуются [194] при взаимодействии эквимолекулярных количеств тридентатного азо- или азометинового производного, тридентатного формазана и агента, являющегося источником кобальта или хрома.



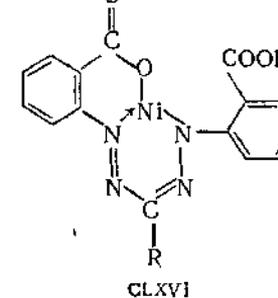
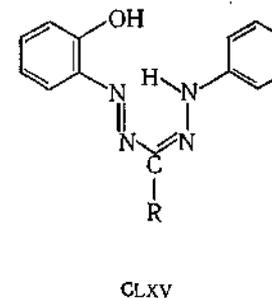
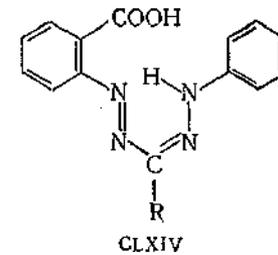
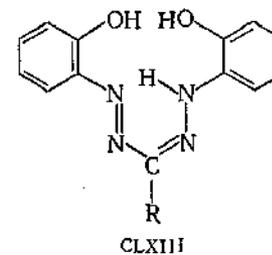
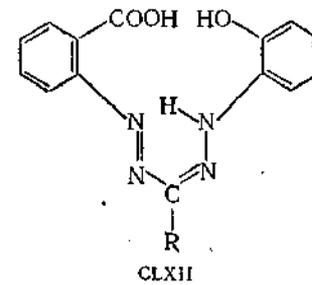
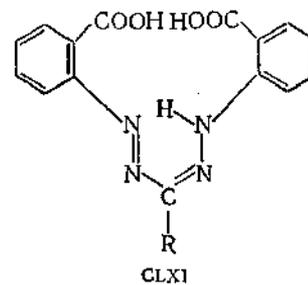
Продукты, полученные таким путем, представляют собой, в основном, несимметричные металлические комплексы (2 : 1), а не статистическую смесь трех возможных металлических комплексов (2 : 1).

Краситель такого типа (CLX) красит из нейтральной ванны шерсть в темно-синий цвет с хорошей прочностью.

Тетрадентатные формазаны

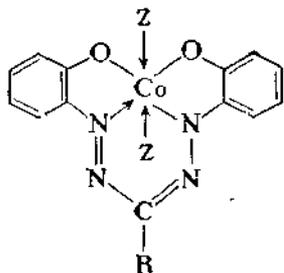
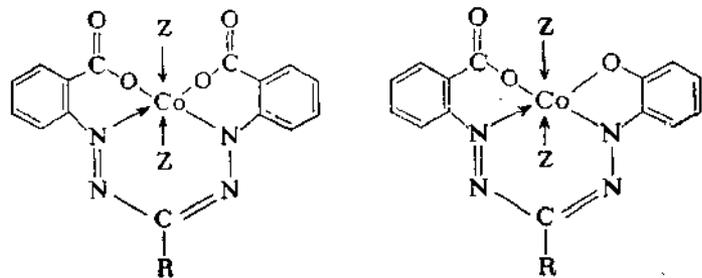
Образование металлических комплексов из тетрадентатных формазанов было исследовано Вицингером [186, 186а, б] и его сотрудниками, которые изучили реакции соединений (CLXI; R = CN,

C₆H₅), (CLXII; R = CN, C₆H₅) и (CLXIII; R = CN, C₆H₅) с солями никеля, меди и кобальта:

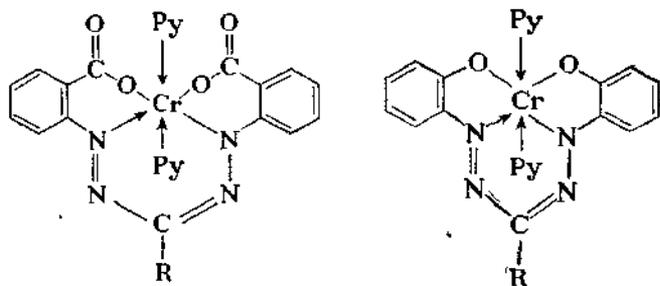


Эти соединения легко образуют никелевые и медные комплексы состава 1 : 1, которые значительно более устойчивы к кислотам, чем соответствующие комплексы на основе тридентатных формазанов (CLXIV) и (CLXV). Однако вызывает удивление отсутствие заметной разницы между цветом комплексов из (CLXI) и (CLXIV). Например, (CLXIV; R = CN) образует зеленый никелевый комплекс, который при обработке пиридином переходит в комплекс красного цвета. Комплекс из (CLXIV; R = CN) ведет себя аналогичным образом. На основе этих результатов Вицингер [186, 186а, б] пришел к выводу, что (CLXI; R = CN, C₆H₅), вероятно, взаимодействует как тридентатный лиганд и образует комплекс (CLXVI). Повышенную устойчивость полученных комплексов к кислотам Вицингер

объяснил присутствием свободных карбоксильных групп.



Z = пиридин, аммиак, вода
CLXVII

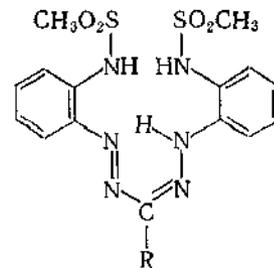


CLXVIII

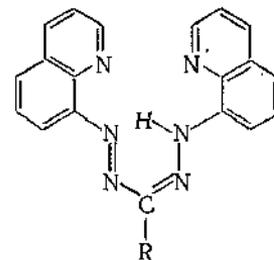
Вопрос о строении никелевых и медных комплексов (CLXII) и (CLXIII) также окончательно не решен. Сравнивая цвет этих комплексов, Вицингер предположил, что никелевые производные могут содержать три аннелированных цикла, в то время как медные комплексы, почти без сомнения, являются бициклическими. Вполне очевидно, что для выяснения зависимости между строением, цветом и устойчивостью указанных комплексов также целесообразно привлечение современных методов исследования.

Трехвалентный кобальт образует с тетрадентатными формазаами трициклические комплексы, при этом координационная сфера

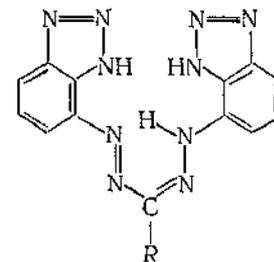
металла заполняется различными по природе монодентатными лигандами, включая пиридин, аммиак и воду (CLXVII). Эти комплексы значительно более устойчивы к кислотам. Сообщается [186, 186а, б], что комплексы на основе формазапов, содержащих в мезо-положении нитрильную группу, устойчивы в течение короткого периода в концентрированной серной кислоте при 100°C. Подобные комплексы были также синтезированы с хромом, в которых координационная сфера металла заполнена молекулами пиридина (CLXVIII). Получены тетрадентатные формазаы, содержащие вместо гидроксильной и карбоксильной групп алкилсульфамидные группы (CLXIX) [195, 196] и гетероциклические остатки, в которых атом азота гетерокольца выполняет функцию донора. Например, (CLXX) и (CLXXI) [186а]:



CLXIX



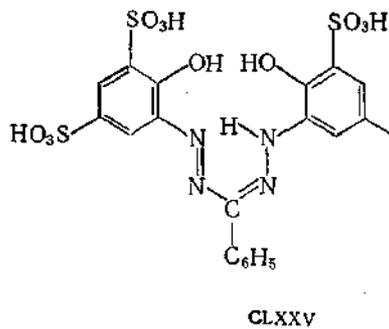
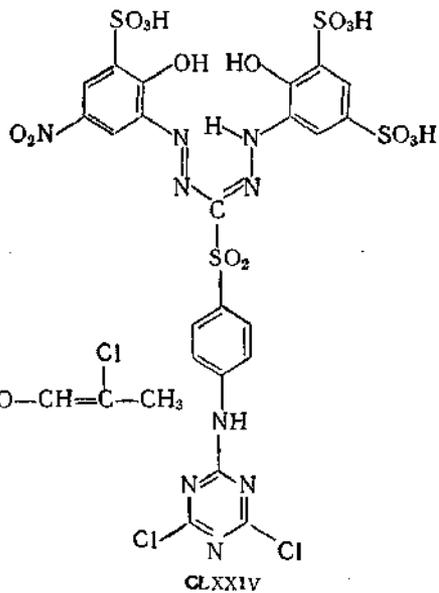
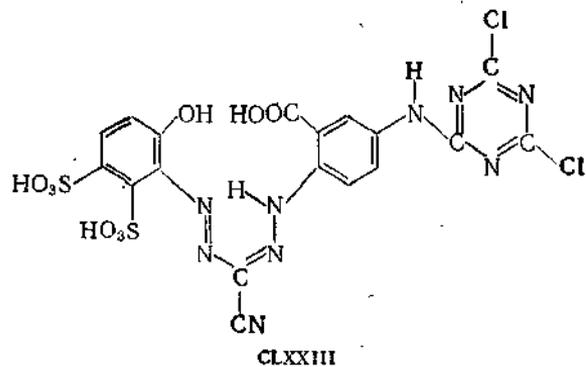
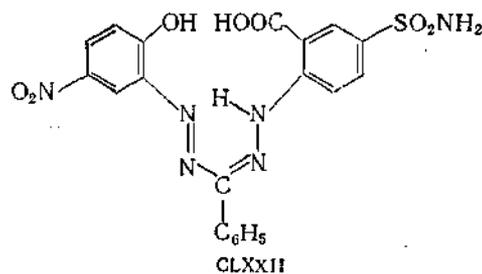
CLXX



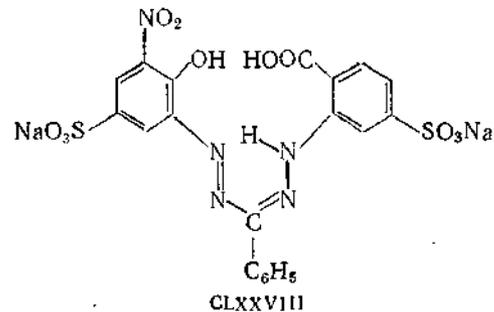
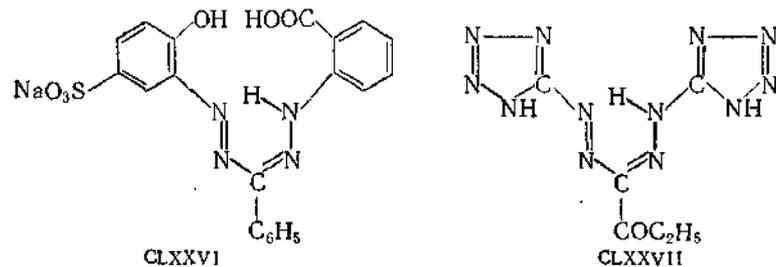
CLXXI

Металлические комплексы тетрадентатных формазапов могут использоваться в качестве красителей и пигментов. Медный комплекс производного (CLXXII) красит из нейтральной ванны нейлон в синий цвет с хорошей светопрочностью [197]. Была сделана заявка на применение металлических комплексов тетрадентатных формазапов для активных красителей. В качестве активных групп в них используются различно замещенные остатки хлористого цианура, трихлорпиримидина, а также β-хлорпропионильные и β-хлоракрилоиламиновые группы. Они могут быть присоединены к арильным группам, находящимся в 1,5- или мезо-положениях формазапов. Типичными примерами являются медные комплексы

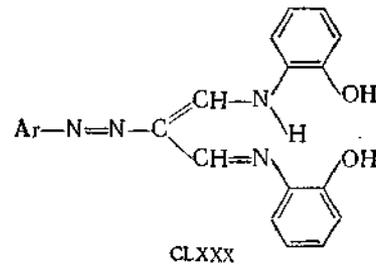
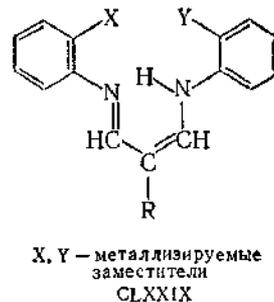
формазапов (CLXXIII) [198] и (CLXXIV) [199], а также никелевый комплекс производного (CLXXV) [200]. Сообщается, что все комплексы дают прочные выкраски на целлюлозных волокнах.



Благодаря интенсивной окраске, металлические комплексы формазапов нашли применение в аналитической технике [201]. 1-(2'-оксифенил-5'-сульфофенил)-3-фенил-5-(2'-карбоксифенил)-формазан (CLXXVI) может быть использован для обнаружения цинка при концентрации 1 : 50 000 000 [202]. Сообщается [203], что формазан (CLXXVII) является превосходным реагентом для колориметрического определения меди и никеля, а (CLXXVIII) дает с цинком синюю, с медью — зеленовато-синюю, с кобальтом — зеленую, с серебром — рубиновую, с палладием — зеленую окраску. Изменение цвета наблюдается при очень низких концентрациях ионов металлов.



Серия соединений (CLXXIX), которые можно рассматривать как аналоги азометинов, образуют металлические комплексы, сходные с комплексами на основе формазапов [204, 205]. Интересным примером соединений этого типа [206] является (CLXXX), в котором роль мезо-заместителя выполняет арилазогруппа [207]:



ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Grundy, *Dyer*, **108**, 685 (1952); W. Widmer, E. Krähenbühl, *Textil-Praxis*, **8**, 491 (1953); R. Casty, *SVF Fachorgan Textilveredlung*, **8**, 132, 189 (1953); C. Weidmann, *Am. Dyestuff Rep.*, **43**, 167 (1954); T. Eggar, R. Gasty, *Teintex*, **19**, 227 (1954); H. F. Clapham, *Am. Dyestuff Rep.*, **43**, 200 (1954); H. Pfützner, *Melliand Textilber.*, **35**, 649 (1954); J. F. Gaunt, *J. Soc. Dyers Colourists*, **74**, 569 (1958); H. Zollinger, *Textil-Rundschau*, **13**, 217, (1958); A. J. Hall, *Textile Recorder*, **80**, 52 (1962); W. Beal, *Dyer*, **131**, 198 (1964). — 2. G. Schetty, *J. Soc. Dyers Colourists*, **71**, 705 (1955). — 3. H. D. K. Drew, R. E. Fairbairn, *J. Chem. Soc.*, 823 (1939). — 4. CIBA, англ. пат. 765355. — 5. *Dyer*, **130**, 891 (1963); A. N. Derbyshire, J. G. Graham, там же, **131**, 31 (1964); M. D. R. Lemin, *Teintex*, **31**, 19 (1966); A. N. Derbyshire, G. R. Tristram, *J. Soc. Dyers Colourists*, **81**, 584 (1965). — 6. E. D. G. Frahm, *Chem. Weekblad*, **48**, 127 (1952); H. C. Puper, *Tex*, **21**, 322 (1962). — 7. *Daily News Record* [8], 27 (1962). — 8. F. L. Sievenpiper, R. Dawson, N. L. Andrews, P. Stright, *Dyer*, **128**, 667 (1962); H. Leube, *Melliand Textilber.*, **46**, 743 (1965); H. P. Baumann, *Am. Dyestuff Rep.*, **52**, 527 (1963). — 9. R. Specklin, *Teintex*, **15**, 451 (1950); K. Венкатараман, *Химия синтетических красителей*, т. I, II, Госхимиздат, Л., 1956, 1957 гг.; H. Pfützner, *Melliand Textilber.*, **35**, 649 (1954); R. D. Johnson, N. C. Nielsen, в кн.: *The Chemistry of the Coordination Compounds* (J. C. Bailar ed.), Reinhold, New York, 1956, стр. 743; O. Stailmann, *J. Chem. Educ.*, **37**, 220 (1960); Г. Поллингер, *Химия азокрасителей*, Госхимиздат, Л., 1960; H. Wahl, *Teintex*, **28**, 257 (1963); P. Stright, *Dyestuffs*, **44**, 252 (1963). — 9a. H. Pfützner, *Angew. Chem.*, **62**, 242 (1950). — 9b. W. Wittenberger, *Melliand Textilber.*, **32**, 454 (1951). — 10. D. P. Craig, R. S. Nyholm, *Chelating Agents and Metal Chelates* (F. P. Dwyer, D. P. Mellor, eds.), Academic Press, New York, 1964, стр. 51; L. E. Orgel, *An Introduction to Transition Metal Chemistry: Ligand Field Theory*, Methuen, London, 1960; C. J. Bailhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York, 1962; T. M. Dunn, в кн.: *Modern Coordination Chemistry* (J. Lewis, R. G. Wilkins eds.), Wiley (Interscience), New York, 1960, стр. 229; J. S. Griffiths, *The Theory of Transition Metal Ions*, Cambridge Univ. Press, London—New York, 1961. — 10a. D. P. Mellor, в кн.: *Chelating Agents and Metal Chelates* (F. P. Dwyer, D. P. Mellor, eds.), Academic Press, New York, 1964, стр. 1. — 10b. C. K. Jorgensen, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, Oxford, 1961.
11. G. T. Morgan, J. D. Main Smith, *J. Chem. Soc.*, 125, 1731 (1924). — 12. C. F. Callis, N. C. Nielsen, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3461 (1952); J. C. Bailar, C. F. Callis, там же, стр. 6018. — 13. M. S. Kharasch, T. A. Ashford, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1733 (1936). — 14. A. E. A. Werner, *Nature*, **160**, 644 (1947). — 15. R. Murray, частное сообщение, 1967. — 16. R. H. Nuttall, E. R. Roberts, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.*, 2854 (1962). — 17. J. J. Porter, J. L. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1628 (1965). — 18. A. C. Cope, R. W. Sieckman, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3272 (1965). — 19. J. P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1544 (1963). — 20. R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 313 (1968).
21. M. M. Bagga, P. L. Pauson, F. J. Preston, R. I. Reed, *Chem. Comm.*, 543 (1965). — 22. A. C. Cope, J. M. Kliegman, E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 287 (1967). — 23. L. Caberti, C. Peco, *Faerbertz*, **333** (1893—1894). — 24. E. Bamberger, *Ber.*, **33**, 1957 (1900); V. G. Schaposchnikoff, V. Svientoslawski, *Z. Farb- u. Textilchem.*, **3**, 422 (1904); O. Baudisch, *Z. angew. Chem.*, **30**, 133 (1917). — 24a. G. Charrier, A. Berretta, *Gazz. Chim. Ital.*, **56**, 865 (1926). — 24b. G. B. Crippa, *Gazz. Chim. Ital.*, **57**, 20, 497, 593 (1927); **58**, 716 (1928). — 24в. A. Cremonini, *Gazz. Chim. Ital.*,

58, 372 (1928). — 25. H. D. K. Drew, J. K. Landquist, *J. Chem. Soc.*, 292, (1938). — 26. R. R. Davies, частное сообщение. — 26a. J. A. J. Jarvis, *Acta Cryst.*, **14**, 961 (1961). — 27. M. L. Ernsberger, W. R. Brode, *J. Org. Chem.*, **6**, 331 (1941). — 28. M. Elkins, L. Hunter, *J. Chem. Soc.*, 1598 (1935). — 29. R. Price, *J. Chem. Soc.*, 415 (1967). — 30. B. N. Figgis, J. Lewis, *Progr. Inorg. Chem.*, **6**, 37 (1964).

31. H. F. Bauer, W. C. Drinkard, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5031 (1960); *Inorg. Syn.*, **8**, 202, (1966). — 32. A. Burawoy, A. G. Saïem, A. R. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 4793 (1952); B. L. Kaul, P. Madhavan Nair, A. V. Rama Rao, K. Venkataraman, *Tetrahedron Lett.*, 3897 (1966); G. Schetty, *Helv. Chim. Acta*, **50**, 1039 (1967). — 33. A. Johnson, M. S. Mori, R. H. Peters, M. J. Wada, *Tex*, **21**, 453 (1962). — 34. R. Price, *J. Chem. Soc.*, A, 2048 (1967). — 35. Dup, пат. США 2396328. — 36. E. Uhlemann, F. Dietze, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **353**, 26 (1967). — 37. ICI, англ. пат. 761776. — 38. ICI, англ. пат. 785038. — 39. R. W. Hay, J. A. G. Edmonds, *Chem. Comm.*, 969 (1967). — 40. DH, англ. пат. 893353.

41. DH, англ. пат. 901748. — 42. W. F. Beech, H. D. K. Drew, *J. Chem. Soc.*, 603, 608 (1940). — 43. R. Grieb, A. Niggli, *Helv. Chim. Acta*, **48**, 317 (1965). — 44. H. Jaggi, *Helv. Chim. Acta*, **51**, 580 (1968). — 45. J. A. Beran, D. P. Graddon, J. F. McConnel, *Nature*, **199**, 373 (1963). — 46. J. F. Geldard, F. Lions, M. J. Am. Chem. Soc., **84**, 2262 (1962). — 47. F. Lions, K. V. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3858 (1958); B. Chiswell, J. F. Geldard, A. T. Phillips, F. Lions, *Inorg. Chem.*, **3**, 1272 (1964); J. F. Geldard, F. Lions, там же, **2**, 270 (1963); R. W. Green, P. S. Hallman, F. Lions, там же, **3**, 376 (1964). — 48. S. P. Bag, Q. Fernando, H. Freiser, *Inorg. Chem.*, **1**, 887 (1962). — 49. A. Corsini, Q. Fernando, M. Freiser, *Inorg. Chem.*, **2**, 224 (1963). — 50. G. Schetty, H. Ackermann, *Angew. Chem.*, **70**, 222 (1958).

51. ICI, англ. пат. 1094746. — 52. P. A. Mack, R. Price, *Ind. Chim. Belg.*, Suppl. III, 31 (1967). — 53. ICI, англ. пат. 1089826. — 54. ICI, фр. пат. 1466877. — 55. Gy, бельг. пат. 671099. — 56. CIBA, фр. пат. 1486661. — 57. P. A. Mack, R. Price, ICI, U. K. Appl. 4530/65. — 58. G. Schetty, *Am. Dyestuff Rep.*, **54**, 589 (1965). — 59. P. Pfeiffer, S. Saure, *Ber.*, **74**, 935 (1941). — 60. H. Baumann, H. R. Hensel, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **7**, 4 (1967).

61. G. Schetty, W. Kuster, *Helv. Chim. Acta*, **44**, 2193 (1961). — 62. G. Schetty, *Helv. Chim. Acta*, **45**, 1095 (1962). — 63. G. Schetty, *Helv. Chim. Acta*, **45**, 1473 (1962). — 64. G. Schetty, *Chimia (Aarau)*, **18**, 244 (1964). — 65. G. Schetty, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 1132 (1963). — 66. G. Schetty, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 921 (1964). — 67. M. Idelson, I. R. Karady, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 186 (1966). — 68. M. Idelson, I. R. Karady, B. H. Mark, D. O. Rickter, V. H. Hooper, *Inorg. Chem.*, **6**, 450, (1967). — 69. E. W. Abel, M. A. Bennett, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 2323 (1959). — 70. C. Morris, частное сообщение 1961 г.

71. G. Schetty, *SVF Fachorgan Textilveredlung*, **1**, 3 (1968). — 72. H. Taube, *Chem. Rev.*, **50**, 69 (1952). — 73. F. Basolo, R. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, Wiley, New York, 1958, стр. 109. — 74. F. Basolo, R. Pearson, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, **3**, 1 (1961); R. Wilkins, *Quart. Rev.*, **16**, 316 (1962). — 74a. J. E. Earley, R. D. Cannon, в кн.: *Transition Metal Chemistry* (R. L. Carlin, ed.), Arnold, London, 1965, стр. 34. — 75. J. P. Hunt, H. Taube, *J. Chem. Phys.*, **18**, 757 (1950); **19**, 602 (1951); N. Bjerrum, *Z. physik. Chem.*, **59**, 336, 581 (1907); C. L. Rollinson, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 250 (1943); F. P. Dwyer, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2335 (1959). — 75a. F. P. Dwyer, *Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds* (S. Kirschner, ed.), Macmillan, New York, 1961, стр. 21. — 76. N. Bjerrum, *Z. physik. Chem.*, **73**, 724 (1910). — 77. E. Stiasny,

Gerbereichemie, Steinkopff, Darmstadt, 1931; H. T. Hall, H. Eyring, J. Am. Chem. Soc., 72, 782 (1950); M. Ardon, G. Stein, J. Chem. Soc., 2095 (1956); J. A. Laswick, R. A. Plane, J. Am. Chem. Soc., 81, 3564 (1959).—78. F. A. Snavely, W. C. Fernelius, B. E. Douglas, J. Soc. Dyers Colourists, 73, 491 (1967); R. B. Bentley, J. P. Elder, там же, 72, 332 (1956); E. Coats, B. Rigg, Trans. Faraday Soc., 58, 88 (1962).—79. N. Bjerrum, Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, Haase & Sons, Copenhagen, 1941.—80. H. Krzikalla, BIOS/DOCS 2351/2247/1/11.

81. E. Coats, B. Rigg, Trans. Faraday Soc., 57, 1088 (1961).—82. Gy, англ. пат. 790904; BASF, англ. пат. 745474.—83. ICI, англ. пат. 748421; S, англ. пат. 754270, 755576, 787843.—84. Gy, англ. пат. 741638, 775005.—85. E. Wilke-Dörfuri, K. Niederer, Z. anorg. allgem. Chem., 184, 145 (1929).—86. ICI, англ. пат. 740272.—87. S, англ. пат. 753550; Francolor, англ. пат. 810207.—88. Gy, англ. пат. 756874; CIBA, англ. пат. 637404.—89. FBy, англ. пат. 789126.—90. G. Schetty, Helv. Chim. Acta, 35, 716 (1952).

91. Gy, англ. пат. 667168.—92. W. G. Palmer, Experimental Organic Chemistry, Cambridge Univ. Press, London—New York, 1954, стр. 387.—93. S, швейц. пат. 370506, 370507.—94. S, англ. пат. 753987; Fby, англ. пат. 796747, 813186; BASF, англ. пат. 793136.—95. S, англ. пат. 807695.—96. ICI, англ. пат. 747872.—97. IG, англ. пат. 474997.—98. CIBA, англ. пат. 648364.—99. Gy, англ. пат. 740589.—100. DuP, пат. США 2871232.

101. S, фр. пат. 1469439.—102. CIBA, англ. пат. 644883.—103. В. И. Мур, ЖОХ, 24, 572 (1954).—104. В. И. Мур, ЖОХ, 28, 998 (1958).—105. H. Piltzner, H. Baumann, Angew. Chem., 70, 232 (1958).—106. BASF, пат. США 2674595.—107. Z. Yoshida, S. Sagawa, R. Oda, Kogyo Kagaku Zasshi, 62, 1402 (1959); C. A., 57, 13922 (1962); Kogyo Kagaku Zasshi, 62, 1399 (1959); C. A., 57, 13922 (1962).—108. W. Brackman, E. Havinga, Rec. trav. chim., 74, 1107 (1955).—109. A. Glasner, J. Chem. Soc., 904 (1951).—110. IG, герм. пат. 571859, 738900.

111. В. И. Степанов, Recent Progress in the Chemistry of Natural and Synthetic Colouring Matters and Related Fields (T. S. Gore et al., eds.), Academic Press, New York, 1962, стр. 451.—112. IG, герм. пат. 658841.—113. W. Borsche, I. Exss, Ber., 56, 2353 (1923); G. M. Badger, J. W. Cook, W. P. Vidal, J. Chem. Soc., 1109 (1947).—114. Б. И. Степанов, Л. Б. Айнгорн, ЖОХ, 29, 3436 (1959); М. А. Андреева, Б. И. Степанов, ЖОХ, 28, 2966 (1958).—115. Б. И. Степанов, М. А. Андреева, ЖОХ, 30, 2748 (1960).—116. Б. И. Степанов, VIII Менделеевский съезд, Секция орг. химии и технол., Изд. АН СССР, 1959, стр. 257.—117. K. K. Chatterjee, N. Farrier, B. E. Douglas, J. Am. Chem. Soc., 85, 2019 (1963).—118. G. L. Eichhorn, J. C. Bailar, J. Am. Chem. Soc., 75, 2905 (1953); G. L. Eichhorn, I. M. Trachtenberg, там же, 76, 5183 (1954); G. L. Eichhorn, N. D. Marchand, там же, 78, 2688 (1956).—119. S. Shibata, Anal. Chim. Acta, 25, 348 (1961); Nogoya Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku, 12, 337 (1963); W. J. Geary, G. Nickless, F. H. Pollard, Anal. Chim. Acta, 27, 71 (1962); A. Corsini, I. Mai-Ling Yih, Q. Fernando, H. Freiser, Anal. Chem., 34, 1090 (1962); H. Wada, G. Nakamura, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 85, 549 (1964).—120. Shun'ichiro Ooi, D. Carter, Q. Fernando, Chem. Comm., 1301 (1967).

121. F. A. Snavely, B. D. Kreckler, C. G. Clark, J. Am. Chem. Soc., 81, 2337 (1959).—122. R. Specklin, J. Meybeck, Bull. Soc. chim. France, 18, 621 (1951).—123. C. V. Banks, C. H. Byrd, Lieb. Anal. Chem., 25, 416 (1953), D. W. Margerum, C. H. Byrd, S. A. Reed, C. V. Banks, там же, 25, 1219 (1953).—124. H. H. Jaffé, L. D. Freedman, G. O. Doak, J. Am. Chem. Soc., 75, 2209 (1953).—125. J. S. Hunter, R. Price, частное сообщение, 1966.—126. G. Schetty, Helv. Chim. Acta, 49, 461 (1966).—

127. Gy, фр. пат. 1270269.—128. В. И. Мур, ЖОХ, 24, 572 (1954).—129. F. A. Snavely, G. C. Craver, Inorg. Chem., 1, 890 (1962).—130. D. R. Baer, Chimia (Aarau) Suppl., 159 (1968).

131. FBy, белг. пат. 581379.—132. Gy, англ. пат. 766018.—133. G. Schetty, Helv. Chim. Acta, 48, 1042 (1965).—134. G. Schetty, Helv. Chim. Acta, 50, 2212 (1967).—135. G. Schetty, Helv. Chim. Acta, 50, 1039 (1967).—136. G. Schetty, Helv. Chim. Acta, 50, 1836 (1967).—137. W. Ender, A. Müller, Mellliand Textilber., 19, 181 (1938).—138. E. Valko, I. G. Technical Report (Unclassified) Captured German Microfilm FD. 281/51, Frames 1149—1162, Date 21/1/37.—139. E. Valko, J. Soc. Dyers Colourists, 55, 173 (1939).—140. I. D. Rattee, J. Soc. Dyers Colourists, 69, 288 (1953).

141. Gy, герм. пат. 741462.—142. G. A. Barbieri, Atti Accad. Nazi Lincei, 24, 605 (1915).—143. G. Schetty, Helv. Chim. Acta, 35, 716 (1952).—144. CIBA, англ. пат. 964800.—145. BASF, англ. пат. 692073.—146. E. J. Gonzales, H. B. Jonassen, J. Am. Chem. Soc., 79, 4282 (1957).—147. H. B. Jonassen, J. R. Oliver, J. Am. Chem. Soc., 80, 2347 (1958).—148. E. J. Gonzales, H. B. Jonassen, J. Inorg. & Nucl. Chem., 24, 1595 (1962).—149. DuP, фр. пат. 1476150.—150. Gy, англ. пат. 812151.

151. M. Yamamoto, F. Mashio, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 68, 688 (A38) (1965).—152. G. A. Gamlen, частное сообщение.—153. ICI, белг. пат. 597032.—154. Англ. пат. 1051219.—155. H. Ley, Z. Elektrochem., 10, 954 (1904).—156. H. Krzikalla, H. Piltzner, BIOS/DOCS/2351/2247/1/10.—157. R. N. Hund, G. DeLamater, G. C. McElkeny, J. P. McDermott, в кн.: Advances in the Chemistry of Coordination Compounds (S. Kirschner, ed.), Macmillan, New York, 1961, стр. 355.—158. M. Calvin, K. W. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 67, 2003 (1945).—159. M. Calvin, R. H. Balles, J. Am. Chem. Soc., 68, 949 (1946).—160. N. V. Sidgwick, J. Chem. Soc., 433 (1941).

161. H. Irving, R. J. P. Williams, J. Chem. Soc., 3192 (1953).—162. A. E. Martell, M. Calvin, Chemistry of the Metal Chelate Compounds, Prentice-Hall Englewood Cliffs, New Jersey, 1952.—163. F. A. Snavely, W. C. Fernelius, B. P. Block, J. Am. Chem. Soc., 79, 1028 (1957).—164. F. A. Snavely, B. D. Kreckler, J. Am. Chem. Soc., 81, 4199 (1959).—165. M. Calvin, N. C. Melchior, J. Am. Chem. Soc., 70, 3270 (1948); K. Yamasaki, K. Sone, Nature, 166, 998 (1950); B. E. Bryant, W. C. Fernelius, B. E. Douglas, там же, 170, 247 (1952).—166. F. A. Snavely, D. A. Sweigant, C. H. Yoder, A. Terzis, Inorg. Chem., 6, 1831 (1967).—167. F. A. Snavely, W. S. Trahanovsky, F. H. Suydam, Inorg. Chem., 3, 123 (1964).—168. F. A. Snavely, C. H. Yoder, F. H. Suydam, Inorg. Chem., 2, 708 (1963).—169. S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, A. A. Williams, J. Chem. Soc., 264, 276 и 1403 (1958).—170. F. A. Snavely, W. C. Fernelius, Science, 117, 15 (1952).

171. F. A. Snavely, W. Magen, D. Kozart, J. Inorg. & Nucl. Chem., 27, 679 (1965).—172. Герм. пат. 869103.—173. Фран. пат. США 2787515.—174. R. F. M. Sureau, Chimia (Aarau), 19, 254 (1965).—175. G, авт. заявка ФРГ 1150166.—176. ICI, англ. пат. 668474.—177. Hercules, пат. США 3338937.—178. Hercules, пат. США 3338938.—179. H. Krzikalla, H. Piltzner, BIOS/DOCS/2351/2247/1/12.—180. H. von Pechmann, Ber., 25, 3175 (1892); E. Bamberger, E. Wheelwright, там же, 25, 3201 (1892).

181. A. W. Nineham Chem. Rev., 55, 355 (1955); H. Wahl, M. T. Le Bris, в кн.: Recent Progress in the Chemistry of Natural and Synthetic Colouring Matters and Related Fields (T. S. Gore et al., eds.), Academic Press, New York, 1962, стр. 507; R. Pütter, Houben-Weyl, 10, № 3, 631 (1965).—182. W. Ried, Angew. Chem., 64, 391 (1952).—183. R. Wizinger, V. Biro, Helv. Chim. Acta, 32, 901 (1949).—184. L. Hunter, L. B. Roberts, J. Chem.

Soc., 820, 823 (1941).—185. P. Pfeiffer, T. Hesse, H. Pfitzner, W. Scholl, H. Thielert, J. prakt. Chem. [2], 149, 217 (1937).—186. R. Wizinger, Z. Naturforsch., 9b, 729 (1954).—186a. R. Wizinger, Chimia (Aarau), Supple, 82 (1968).—186b. H. R. von Tobel, R. Wizinger, в кн.: Recent Progress in the Chemistry of Natural and Synthetic Colouring Matters and Related Fields (T. S. Gore et al., eds.), Academic Press, New York, 1962, стр. 495.—187. A. Grün, W. Freiesleben, Helv. Chim. Acta, 41, 574 (1958).—188. S. англ. пат. 984451.—189. Gy, англ. пат. 961843.—190. S, бельг. пат. 603940.

191. F. Beffa, P. Lienhard, E. Steiner, G. Schetty, Helv. Chim. Acta, 46, 1369 (1963).—192. Gy, англ. пат. 1019464.—193. Gy, англ. пат. 1028918.—194. Gy, англ. пат. 1046649.—195. Gy, бельг. пат. 638128, 638129.—196. Gy, фр. пат. 1276586.—197. DuP, пат. США 2662075.—198. S, англ. пат. 1022043.—199. S, англ. пат. 984452.—200. Gy, англ. пат. 950861.

201. R. Wizinger, Angew. Chem., 61, 33 (1949).—202. J. H. Yoe, R. M. Rush, Anal. Chim. Acta, 6, 526 (1952).—203. H. B. Jonassen, V. C. Chamblin, V. L. Wagner, Anal. Chem., 30, 1660 (1958).—204. B. Hirsch, Angew. Chem., 67, 527 (1955).—205. BASF, пат. ФРГ 1110348.—206. H. Baumann, H. R. Hensel, Fortschr. Chem. Forsch., 7, № 4 (1967).—207. BASF, пат. ФРГ 1047964; H. R. Hensel, Ber., 97, 96 (1964).

Глава L

ДИСПЕРСНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Дж. М. Стрели

Исследовательская лаборатория отделения фирмы Kodak, Кингспорт, Теннесси, США

ВВЕДЕНИЕ

В 1950 г. Дисперсные красители или, как их обычно называли, ацетатные красители использовались почти исключительно для крашения диацетата целлюлозы. Лишь незначительная часть этих красителей применялась для крашения полиамидов. В настоящее время их использование для крашения других новых волокон непрерывно растет, особенно после того как было установлено, что Дисперсные красители способны скрывать дефекты (неровноту) волокна нейлон, приобретенные в процессе его производства. Последнее имеет особое значение при крашении весьма модных теперь ворсистых ковров.

Почти все ткани из полиэфирных волокон окрашивают в настоящее время Дисперсными красителями. Они полезны для окрашивания в светлые и средние тона акриловых и модифицированных акриловых волокон. В небольших количествах они используются и для крашения некоторых модифицированных полипропиленовых волокон. Недавно освоенные промышленностью эластомерные волокна также могут быть окрашены этими красителями.

Установить количество красителей, используемых для крашения различных классов волокон, по-видимому, невозможно. Ниже приводится рост производства в США (в тыс. т) наиболее важных волокон, окрашиваемых Дисперсными красителями:

	1950 г. *	1966 г. *
Эфиры целлюлозы (включая триацетат)	199,6	206,0
Полиэфиры	0	220,0
Полиамиды	40,8	483,5
Полипропилен	0	60,3
Акриловые и модифицированные акриловые волокна	4,1	160,1

* Приведенные данные не включают промышленные волокна, корд для шин или фильтры для сигарет.

Из этих данных видно, что рост производства эфиров целлюлозы был незначительным, так что увеличение количества использованных красителей полностью зависело от роста производства

других волокон. В США было продано в 1950 г. около 3,8 тыс. т дисперсных красителей стоимостью ~12,3 млн. долларов, а в 1966 г. — 6,7 тыс. т на сумму 38,1 млн. долларов. В результате такого роста производства красителей резко возросла конкуренция. В 1950 г. США не импортировали дисперсные красители, в то время как в 1966 г. было введено ~1,1 тыс. т. Несмотря на то, что отсутствуют точные данные, обзор литературы показывает, что с 1950 г. как число патентов, так и число их владельцев чрезвычайно сильно возросло.

Совершенно естественно, что увеличивающееся число областей применения, различные условия производства и отделки новых волокон привели к новым повышенным требованиям к свойствам красящих веществ. Ткани для автомобилей нуждаются в красителях с высокой светопрочностью при относительно высоких температурах. Смеси полиэфирных волокон с шерстью нуждаются в дисперсных красителях, которые способны лишь минимально закрашивать шерсть и легко с нее удаляться. Шерсть, окрашенная дисперсными красителями, нестойка к свету и вследствие этого ткани не соответствуют техническим требованиям. Быстрое выцветание декоративных нейлоновых тканей на морских побережьях Флориды объясняется действием атмосферных загрязнений в условиях высокой влажности и температуры. «Переносчики», используемые при крашении волокон из полиэфиров и триацетата целлюлозы, не должны влиять на прочностные свойства красителей. В процессах гофрировки, термоусадки и термофиксации окрашенных полиэфиров, а также при вулканизации латексной подкладки ковров, красители должны выдерживать температуру выше 230 °С. При крашении ковров они должны быть устойчивы в средах с $\text{pH} = 8 \div 9$. Это необходимо для предохранения нейлона от загрязнения маслами джутовой основы. Крайне малые размеры частиц красителей и их однородность весьма необходимы для предупреждения образования пятен и полосатости при печатании и термофиксации, а также для фильтрации в паковку и при крашении в навоях.

Новейшим и все шире применяемым методом отделки тканей из смеси синтетических волокон с целлюлозой является закрепление формы изделия путем прессования. Система смола — катализатор, которая применяется в этом методе, может изменять оттенок некоторых до сих пор наиболее часто используемых дисперсных красителей или влиять на их светопрочность. Трудности удаления жировых пятен с поверхности одежды, изготовленной из таким образом отделанных тканей, вынудили производителей детергентов добавлять к своим продуктам более сильные щелочные агенты. Понятно, что красители, особенно применяющиеся для крашения тканей рабочей одежды, должны выдерживать хотя бы несколько стирок. Нет сомнения в том, что появление новых способов отделки тканей, придающих им антистатические свойства, огнестойкость и неспособ-

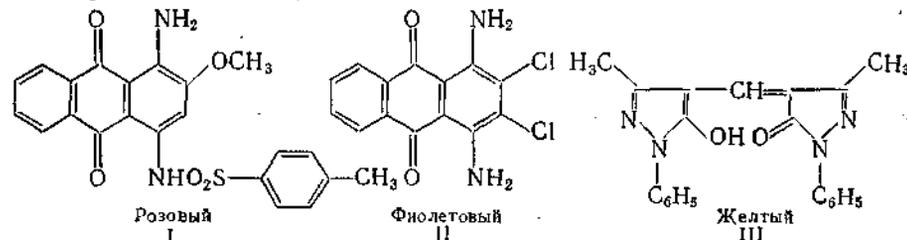
ность загрязняться жировыми пятнами, вызовет новый пересмотр ассортимента красителей.

Можно себе представить бедного химика-колориста, привыкшего при крашении ацетатных волокон к максимальной температуре ~80 °С и скромным показателям светопрочности, устойчивости к стирке, сублимации и газам, который вдруг столкнулся с введенными выше новыми требованиями.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Хотя появление истинно гидрофобных полиэфирных волокон выдвинуло новые проблемы перед химиками-колористами и синтетиками, однако оно также открыло новые возможности применения таких окрашенных веществ, которые до сих пор использовались лишь в качестве промежуточных продуктов и пигментов. Это стало возможным благодаря применению высокой температуры и давления (например, в мокром методе Барлингтона или сухом термозольном способе) или благодаря использованию «переносчиков», увеличивающих кинетическую энергию молекул красителя и повышающих их диффузию в молекулярную структуру волокна. В то же время многие из имевшихся ацетатных красителей оказались мало пригодными для крашения новых волокон.

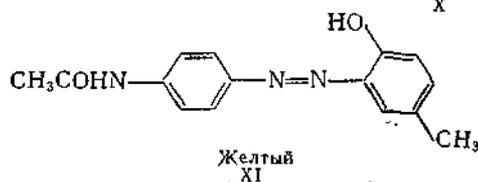
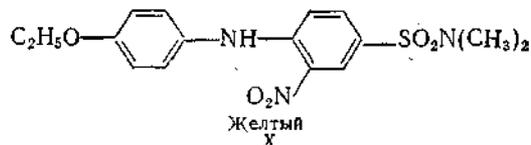
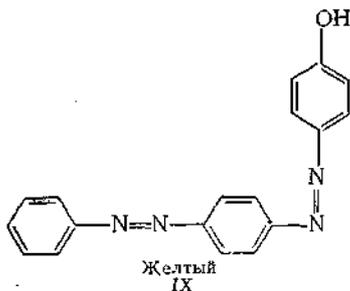
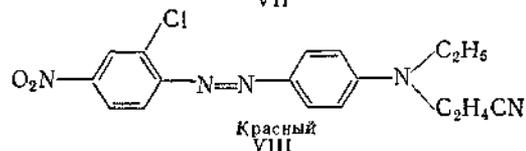
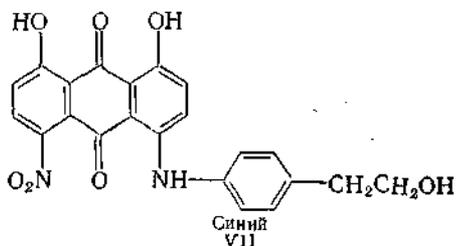
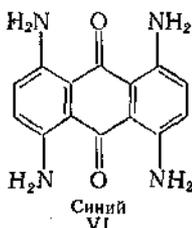
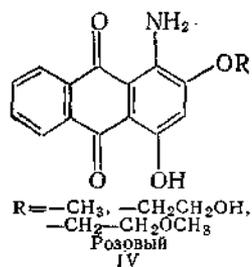
Из известных промежуточных продуктов, используемых теперь для крашения полиэфирных волокон [2, 3], следует отметить соединения (I) и (II). Давно известный краситель (III), прежде представлявший лишь академический интерес, ныне стал применяться для крашения полиэфирных волокон [4]:



Азодные красители, ранее употреблявшиеся лишь в качестве пигментов или получавшиеся на волокне, могут быть использованы для крашения полиэфирных волокон в яркие цвета, часто имеющие однако низкую светопрочность. Наиболее распространенные красители этого класса получают азосочетанием замещенных диазотированных анилинов с анилидами 3-окси-2-нафтоиной кислоты [5]. Отдельные представители кубовых красителей, обычно низкого молекулярного веса, такие, как индигоиды, аминокантрахиноны или акридоны, окрашивают в виде дисперсии полиэфирные волокна, однако в лучшем случае дают выкраски средней интенсивности [6]. Их прочностные свойства часто бывают даже и отличными. Крашение

волокон этими красителями легче всего осуществляется методом термофиксации при 210—220 °С или при печатании. С их помощью, однако, не удастся получить глубокие цвета — темно-синий, коричневый или черный.

С другой стороны, несколько известных ацетатных красителей сохранило свое значение для крашения полиамидных и полиэфирных волокон, некоторые из них (IV—XI) приведены ниже:



Современное состояние знаний не позволяет еще делать какие-либо обобщения о прочностных свойствах различных классов красителей. Нельзя просто ссылаться «на прочностные свойства красителей», следует рассматривать эти свойства как функцию взаимодействия краситель—волокно. Нет ничего удивительного в том, что, например, светопрочность какого-нибудь индивидуального красителя на целлюлозном волокне резко отличается от его светопрочности на полиамидном. Однако весьма неожиданным является то, что некоторые красители не всегда одинаково ведут себя по отношению к одному и тому же типу волокон и что их светопрочность может значительно отличаться при переходе, например, от полиэтилентерефталата к поли-1,4-циклогексилдиметилентерефталату. Ранее делались попытки установления общих зависимостей, таких, как влияние оксикальциевых групп на светопрочность красителей на полиэфирах или корреляция между устойчивостью ряда антрахиноновых красителей на ацетате целлюлозы к газам с их светопрочностью на полиэфирных волокнах. Эти и другие обобщения не подтвердились после изучения большого числа красителей. В более поздней работе [7] указывается, что присутствие таких групп, как OH, CONH, SO₂N или OAlk в молекуле красителя сообщает средство и повышает прочность в разных сочетаниях краситель—волокно. Сравнительные свойства Дисперсных красителей на полиамидных, полиэфирных волокнах и волокнах из эфиров целлюлозы были рассмотрены в обзоре [8].

В этой главе не рассматриваются ни зависимости между химическим строением и прочностными свойствами, ни методы применения красителей. Влияние света на Дисперсные красители [9], устойчивость к газам [10], устойчивость к сублимации, влияние термофиксации и отделки путем прессования [11] и общая характеристика прочностных свойств [12] описаны в литературе.

Были опубликованы превосходные обзоры по цветным реакциям и идентификации более 100 Дисперсных красителей [13], по зависимости различных свойств антрахиноновых красителей от их строения [14] и обзор, посвященный влиянию замещения и циклизации на свойства азосоставляющих [15].

Необходимость защиты водных ресурсов и окружающей среды от загрязнений может привести в будущем к процессам крашения в неводных средах или в средах, содержащих воду в небольшом количестве. При этом значительная экономия может быть достигнута за счет укорочения циклов крашения и регенерации среды красильных ванн. С этой целью предложено осуществлять крашение из таких растворителей, как гликоли [16], диметилформамид [17], диоксан [18], диметилсульфоксид [19]. Ткань пропитывают раствором красителя и затем фиксируют, выдерживая в атмосфере горячих паров трихлорэтилена [20]. Весьма заманчивой является идея использования давления паров соединений для крашения в газовой

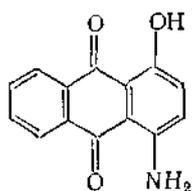
фазе без применения вспомогательных химикатов. С помощью этого метода было достигнуто равномерное прокрашивание полиэфирных волокон в наковках [21].

Пасты красителей могут быть напечатаны на бумаге, которую после сушки нагревают в контакте с синтетическими тканями с целью перевода рисунка, переходящего, по-видимому, благодаря сублимации красителя [22].

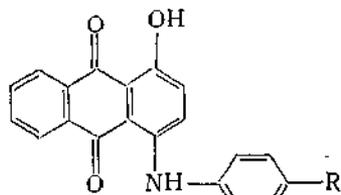
АНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

ГОМОЦИКЛИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ

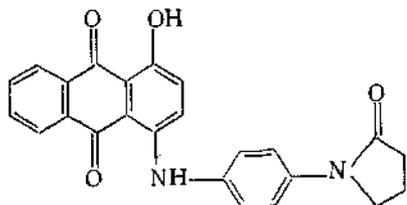
Ряд 1-окси-4-амино(4-алкиламино- или 4-ариламино-)антрахиноновых красителей, например (XII) — (XVIII), широко используется для крашения нескольких типов волокон:



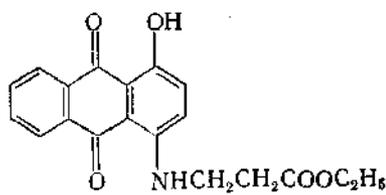
Розовый
XII



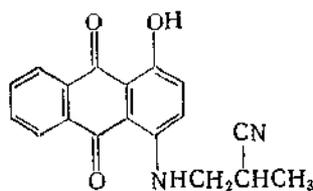
Фиолетовый
XIII (R=H); XIV (R=OCH₃)



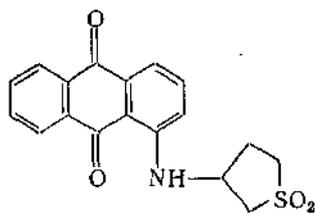
Красновато-синий [23]
XV



Фиолетовый [24]
XVI



Фиолетовый [25]
XVII



Фиолетовый [26]
XVIII

Их цвет меняется от розового до сине-фиолетового, причем арильные производные поглощают при более длинных волнах. Эти красители обычно получают общим методом — конденсацией в мягких условиях эквимолекулярных количеств амина со смесью хинизарин — лейкохинизарин. Избыток амина или слишком жесткие условия проведения реакции могут привести к замене второй оксигруппы антрахинона. Это нежелательно, так как примесь таких продуктов приводит при крашении ацетата целлюлозы к тусклым оттенкам и снижению прочности к газам.

Некоторые красители этой группы могут быть получены реакцией 1-окси-4-аминоантрахинона с ненасыщенной кислотой и последующей этерификацией [24]. Описаны также амиды этих кислот. β-Цианоэтильная группа, однако, была введена обычным способом — реакцией с β-цианоэтиламино [27]. В литературе описаны также 1-окси-4-(β-алкилсульфонилэтиламино)антрахиноны [28]. Проведение реакции аминов с хинизарином в фенольном растворителе исключает необходимость в лейкохинизарине и в его последующем окислении [29].

Основное внимание при изучении этой группы красителей было обращено на ариламинопредельные. Были использованы также арилокси(или тио)фениламины [30], N-алкил-N-ацилфенилендиаминны [31] и n-алкил-m-(β-оксиэтокси)метиланилины [32]. Разработаны пути получения красителей производных аминобензо-1,3-диоксанов [33] и циклических этиленовых ацеталей аминобензальдегидов [34].

В реакцию вводились различные оксиалкиловые [35] или бензиловые [36] эфиры, а также амиды аминобензойных кислот [37]. Получены красители из эфиров 3-(4-аминобензил)пропионовой кислоты [38] и амидов алкилированных в ядре аминобензолсульфокислот [39]. Продукты реакции хинизарина с аминофенолами были обработаны галогенангидридами карбоновых кислот [40], галогеналкилами или галогенангидридами арилсульфокислот [41].

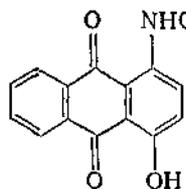
1-Окси-4-алкиламино- или 1-окси-4-ариламиноантрахиноны были введены в реакцию галогенирования [42, 43].

Указывается, что применение соединений, получаемых нагреванием борной кислоты с 2-метил-2,4-пентадиолом облегчает протекание реакции хинизарина (и его производных) с пространственно затрудненными анилинами, такими, как 2,6-диалкилпроизводные [44].

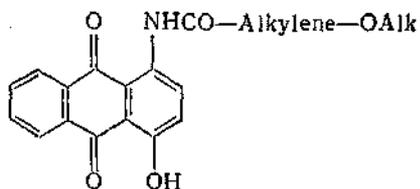
Красители, содержащие алкиламиногруппу, пригодны, главным образом, для крашения ацетата целлюлозы, так как их прочность к свету обычно недостаточна для полиэфирных волокон, за исключением соединения (XVIII). Ариламинопредельные обычно имеют низкое сродство к эфирам целлюлозы, используются для крашения полиэфирных волокон даже несмотря на то, что их прочность к

свету иногда ниже прочности других, более дорогостоящих антрахиноновых красителей.

Давно известное соединение (XIX) одно время использовалось для крашения полиэфирных волокон. В качестве красителей были предложены соединения типа (XX) [45], например (XXI) [46]:



Оранжевый
XIX

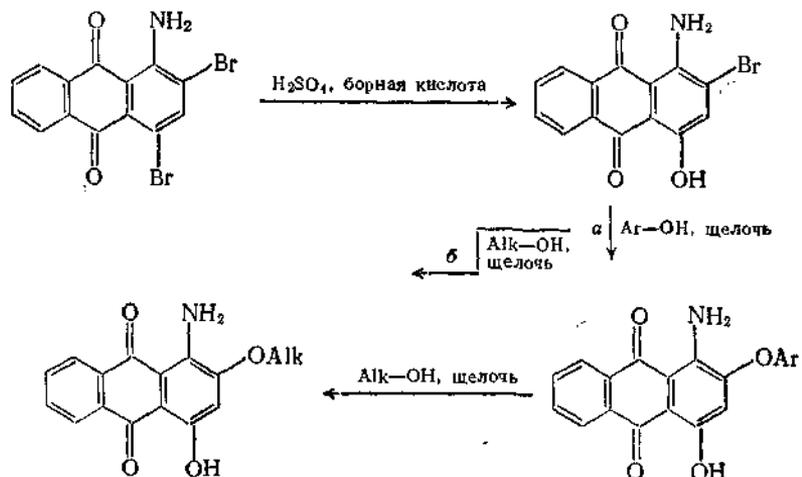


Оранжевый
XX



Оранжевый
XXI

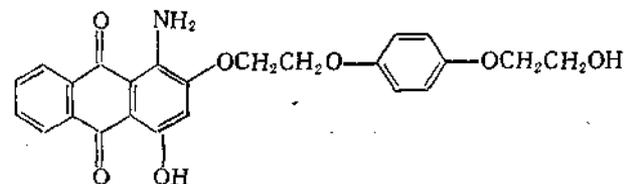
1-Амино-2-Х-4-оксиантрахиноны (где Х — алкокси-, ароксид- или арилтиогруппы) обеспечивают получение ярко-красных и розовых окрасок на волокнах из эфиров целлюлозы, полиамидов и полиэфи- ров. Они обычно получают способами, указанными ниже:



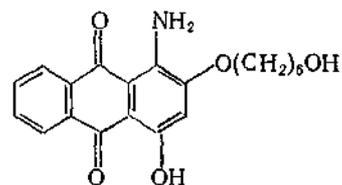
Путь *a*, приводящий к получению алкоксипроизводного, хотя на одну стадию длиннее, чем прямой путь *б*, однако, часто более удобен.

Некоторые красители, известные еще задолго до появления полиэфирных волокон, стали теперь так же широко использоваться для их окраски, как и новые. К таким красителям относятся соединения (IV) и (V), а также (IV), в котором $R = C_6H_5$. Основным недостатком этих красителей является неудовлетворительная стойкость к сублимации во многих случаях. Попытки улучшения этого показателя привели к соединениям (XXII) [47], (XXIII) [48], (XXIV) [49] и (XXV).

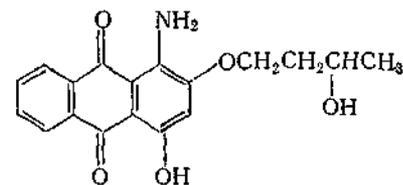
Краситель (XXV) был получен сульфохлорированием 1-амино-2-фенокси-4-оксиантрахинона и последующей реакцией образовавшегося сульфохлорида с 3-метоксипропиламино [50]. В патенте описано большое число подобных соединений, в которых 4-оксигруппа заменена водородом, amino- и другими группами.



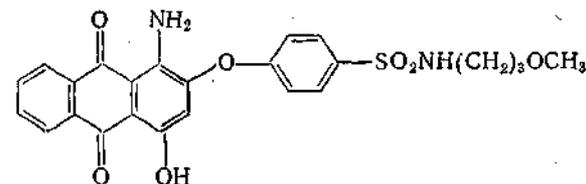
XXII



XXIII



XXIV



XXV

В качестве красителей была предложена группа соединений, содержащих в положении 2 следующие заместители: OCH_2CH_2X , SCH_2CH_2X , OCH_2CH_2OAlk , $O(CH_2CH_2O)_nAlk$ и $S-(CH_2)_n-X$ (X широко варьирует) [51].

Применение 1-амино-2-хлор-4-оксиантрахинона вместо 2-бромпроизводного привело к более гладкому протеканию прямой реакции образования 2-алкоксипроизводных и к меньшему количеству побочных продуктов [52]. Необходимый для проведения этой реакции 1-амино-2,4-дихлорантрахинон был получен хлорированием 1-аминоантрахинона в диметилформамиде [53].

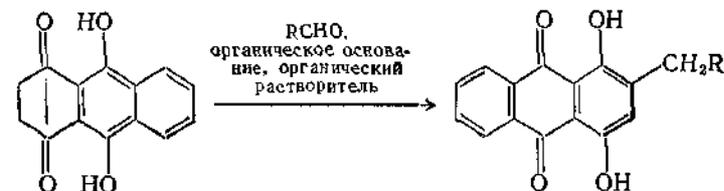
Введение в положение 2 антрахинона 4-(оксиметил)циклогексилметоксигруппы повышает стойкость к сублимации [54]. Описаны красители, содержащие в положении 2 арилалкокси- или арилалктиоостатки, в арильной группе которых могут находиться различные заместители, включая сульфамойльную группу [55]. В таких соединениях 4-оксигруппа может быть заменена NH_2 - или NHR -группами, а аминогруппа в положении 1 может быть замещенной. 2-Арилоксигруппы могут содержать в качестве заместителей CN - или AlkCN -группы [56]. Описаны красители, содержащие в положении 2 тетрагидрофурурилоксигруппы [57].

1-Амино(или алкиламино)-2,4-диоксиантрахиноны образуют при обработке хлорангидами сульфокислот сложные эфиры только по 2-оксигруппе [58].

Предложены 1-амино-2-арилокси-4-оксиантрахиноны, содержащие в арильном остатке алкильные или замещенные алкильные группы [59], атомы галогенов [60], алкил- и арилтиогруппы [61], другую арильную [62], β -карбамоилэтильную [63], алкилсульфонильную [64] или β -хлорэтилсульфамойльную группы [65]. Описаны также красители — производные 1-амино-4-оксиантрахинона, содержащие в положении 2 группы $-\text{OC}_6\text{H}_4\text{ZC}_6\text{H}_5$, где $\text{Z} = \text{NH}$, $-\text{O}$, $-\text{S}$, $-\text{SO}_2$. Патентуются также красители, в положении 4 которых могут находиться различно замещенные аминогруппы, а в положении 3 — атомы галогена [66]. В качестве заместителя в положении 2 красители могут содержать оксиарилоксигруппы [67] как свободные, так и в виде эфиров карбоновых или сульфокислот [68]. Указывается, что взаимодействие 2-арилокси(или тио)производных антрахинона с *N*-метилоламидами или имидами (например, *N*-оксиметилфталимидом) повышает стойкость красителей к сублимации [69]. Были получены производные 1-амино-4-оксиантрахинона, имеющие в положении 2 остаток $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ [70]. Описаны 1-амино-2-карбалкокси-[71] и 2-арил-4-оксиантрахиноны (арильные производные синего цвета) [72], а также 1-(фторалкиламино)-2-бром-4-оксиантрахиноны [73] и 1-ариламино-3-алкилсульфонил-4-оксиантрахиноны [74]. Щелочным плавлением 1-ариламино-3-бром(или алкокси- или сульфо)-4-аминоантрахинонов получены 4-арил-аминоализарины [75].

Описано несколько новых 1,4-диокси-2-*X*-антрахинонов и новые способы их получения. Метод Маршалка [76] введения алкильной или замещенной алкильной группы реакцией лейкохини-

зарина с альдегидами в водном растворе был усовершенствован и вместо водной среды использованы органические растворители [77]:



Этот процесс не нуждается в стадии окисления. Если $\text{R} = \text{арил}$, то обработкой хлорсульфоновой кислотой и последующей реакцией с аммиаком или аминами можно получить оранжевые красители для полиэфирных волокон [78].

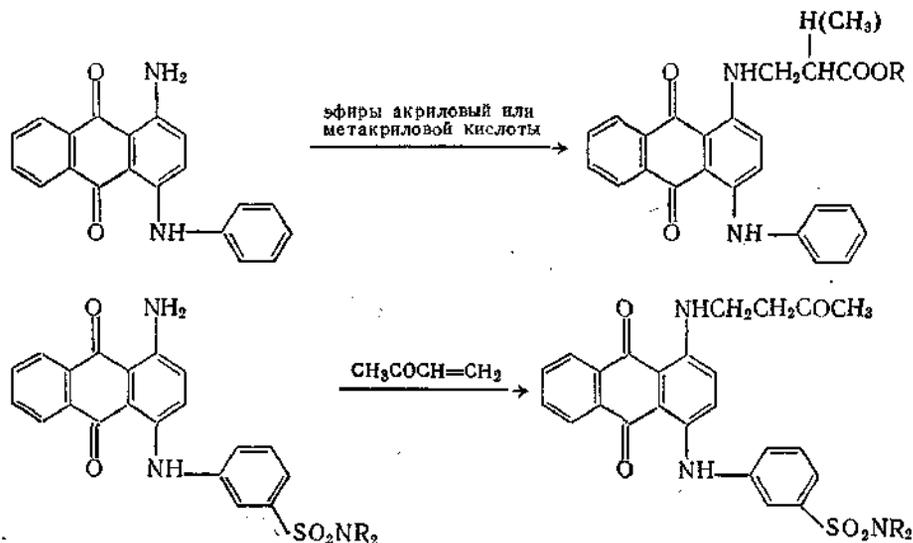
Была осуществлена замена атома брома в 2-бромхинизарине алкил- SO_2 - или *O*-(алкилен-*O*)-группами [79]. Если бром замещен арилалкиламино-, ариламино-, арилалктио- или арилалкоксигруппами, то получаемые соединения могут быть хлорсульфированы, а затем превращены в соответствующие сульфамиды [80].

Методы получения 1,4-диаминоантрахинонов хорошо известны и здесь детально рассматриваться не будут. Из наиболее общепринятых способов получения следует отметить: 1) взаимодействие аминов и аммиака с хинизарином; 2) замещение лабильных групп (галоген-, нитро- и др.) аминогруппами, модификацией этого метода является использование вместо амина сульфида с последующим гидролизом; 3) восстановление нитрогруппы; 4) взаимодействие 1-амино-2-сульфо(или галоген)-4-галогенантрахинона с амином и последующее замещение или элиминирование заместителя из положения 2.

Группа красителей производных 1,4-бис(алкиламино)антрахинонов, известных под общим названием Дисперсный синий 3, в течение многих лет была основной для крашения волокон из ацетата целлюлозы в синий цвет. В последние годы эта группа красителей стала использоваться также для крашения нейлоновых ковров вследствие хорошей диффузии, хотя светопрочность и стойкость к атмосферным воздействиям не так хороши. Светопрочность этих красителей на полиэфирных волокнах также невысока.

Совсем недавно хинизарин (вместе с его лейкосоединением) был введен в реакцию со смесью аммиака с различными аминами [81]. Для крашения полихлорвинильных волокон был предложен 1-метиламино-4-(β -ацетоксиэтиламино)антрахинон [82]. Разработаны способы получения красителей с бромалкильными группами

у обоих атомов азота [83]. Описаны также реакции присоединения по аминогруппе, показанные ниже [84, 85]:

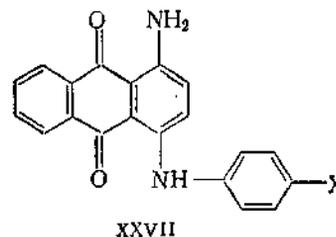
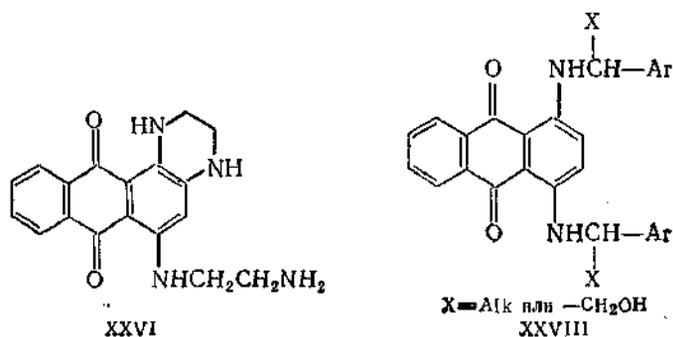


Исследователи, изучавшие спектральные характеристики различных 1,4- и 1,5-бис(алкиламино)антрахинонов, указывали на аномальный сдвиг в спектре красителя, полученного из хинизарина и двух молей этилендиамина [86]. Позднее было найдено, что вместо ожидаемого бис(β-аминоэтиламино)производного образуется соединение структуры (XXVI) [87].

Были получены красители, содержащие в положении 1 фторалкиламиногруппы, а в положении 4 группы $-\text{NHC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{Alk}$ [88].

Описаны также красители структуры (XXVIIa, б, в). Предполагают, что особый интерес для крашения в положении 1 фторалкиламиногруппы, а в положении 4 группы $-\text{NHC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{Alk}$ [88].

Описаны также красители структуры (XXVIIa, б, в). Предполагают, что особый интерес для крашения в положении 1 фторалкиламиногруппы, а в положении 4 группы $-\text{NHC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{Alk}$ [88].



- а) $\text{X}=-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ и т. д. [89]
 б) $\text{X}=-\text{N}(\text{Alk})\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{Alk})_2$ [90]
 в) $\text{X}=-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ или $-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{Cl}$ [91]

Описан способ получения 1-амино-4- $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ -антрахинона [92]. Реакция 1-амино-4-ариламиноантрахинонов с *N*-оксиметилфталимидом позволяет ввести фталимидометильный остаток в арильное кольцо [93]. 1-Ароиламидо-[94] или 1-алкилсульфонамидо-4-ариламиноантрахиноны [95] окрашивают полиэфиры в фиолетовый цвет.

Известны производные 1,4-бис(ариламино)антрахинонов, в которых обе арильные группы содержат остатки $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{Alk}$ и другие [96] или группы $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ [97]. Для крашения полипропилена были предложены 1,4-бис(2,4,6-триэтиланилино)антрахиноны [98]. Указывается, что красители типа (XXVIII) на полиэфирных волокнах дают ярко-синие окраски [99].

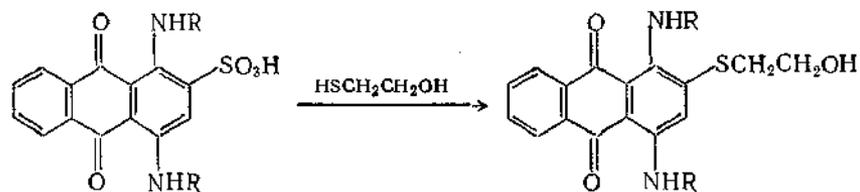
Фенилоксиалкильные производные 1,4-диаминоантрахинона могут быть получены присоединением к последним окиси стирола [100]. 1,4-Диаминоантрахиноны могут реагировать с эфирами акриловой кислоты или ее нитрилом, образуя, например, 1,4-бис(β-цианоэтиламино)антрахинон [101]. 1-Циклогексиламино-4-аминоантрахиноны (в цикле могут быть группы $-\text{OH}$, $-\text{OAlk}$, $-\text{NHR}$) являются красителями синего цвета [102].

Были изучены красящие свойства 1,4-диаминоантрахинонов, содержащих в положениях 2 и 6 бутильные группы, на волокнах из нейлона и ацетата целлюлозы [103]. Наблюдался батохромный сдвиг по сравнению с красителями, не содержащими бутильных групп.

При нагревании 4-амино- или замещенных 4-аминоализаринов с аммиаком под давлением оксигруппа в положении 1 замещается аминогруппой [104].

Замещением атома хлора или сульфогруппы в положении 2 антрахинона вводят такие группы, как $-\text{OR}$, $-\text{SR}$, $-\text{O}_2\text{SR}$ или $-\text{CN}$. Известны также 2-ариловые эфиры (или лиоэфиры), содержащие в положении 3 SO_2NH_2 -группу, а также другие, например, атом хлора [105]. Описана реакция замены сульфогруппы тиоэфир-

ной [106]:

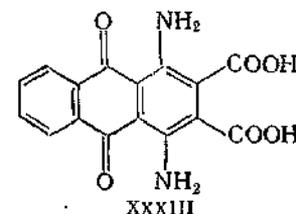
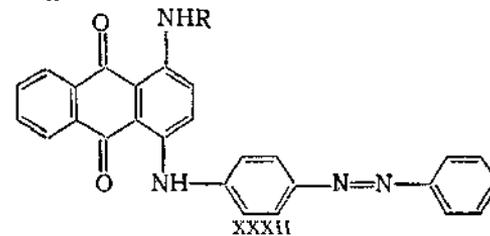
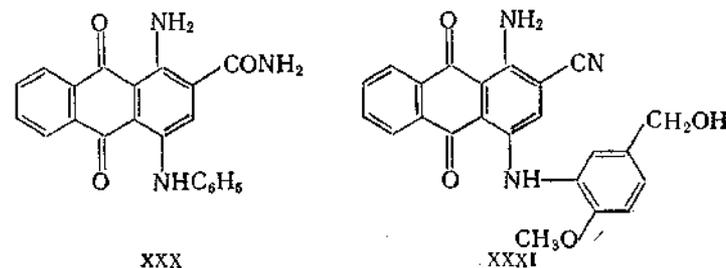
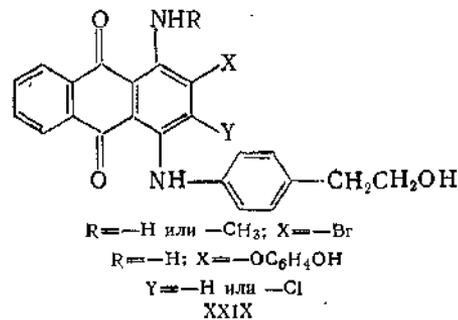


Получены красители структуры (XXIX) [107, 108]. Недавно описаны 1-амино-2-алкил(или арил)сульфонил-4-ариламиноантрахиноны [109] и их производные, в которых в положении 4 фенильного кольца находятся NH_2 , OH , NHSO_2Ar , а в положении 3 — H , галоген, CN , SR или SO_2R группы [110]. В некоторых 1,4-диаминоантрахинонах в положение 2 введен остаток арилсульфоокислоты [111].

При использовании для крашения полиэфирных волокон 1,4-диамино-2-нитроантрахинона получены ярко-синие окраски [112]; 2-(или 3)бром-1,4-диамино-5-нитроантрахинон был получен бромированием 1,4-диамино-5-нитроантрахинона [113]. Получены также нитропроизводные 1-амино(или алкиламино)-4-алкиламиноантрахинона [114].

Ряд патентов относится к получению 1,4-диамино(алкил- или ариламино)-2-циано- или 2,3-дицианопроизводных [115], хотя любым из предложенных способов довольно трудно получить чистые продукты. Замена галогена при обработке цианистой медью является более удобным способом получения некоторых моноциано-производных, предложенных для крашения полиэфирных волокон [116]. Описаны красители, содержащие CN -, COOAik -, $\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ -, $\text{CONH}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ - или CONHAik (или Ag)-группы в различных 1,4-диаминоантрахинонах [117].

Для крашения ацетата целлюлозы предложена уравнивающая смесь из двух красителей, в которой под действием газов краситель (XXX) приобретает красноватый, а (XXXI) — зеленоватый оттенок [118]:



Указывается, что обработка 1,4-диамино-2,3-дицианоантрахинона гидросульфитом повышает стойкость к газам [119]. В качестве красителей для полиэфирных волокон предложены 1-амино-4-амино(или алкиламино)антрахиноны, а также 1-амино-4-оксиантрахиноны, содержащие COOR -группы в положениях 2 или 3 или в другом кольце [120]. Рекомендуется использование группы CO-Ag в положении 2 [121] и описан зеленый краситель структуры (XXXII) [122]. При обработке соединения (XXXIII) метиловыми эфирами арилсульфоокислот получают дисперсные красители с хорошими свойствами [123].

Описан синтез и спектральные свойства большого числа 1,4-диаминоантрахинонов, их N -замещенных и родственных соединений [124].

Большая группа производных антрахинона, содержащих оксиалкиламиногруппы, действием хлорангидридов алкил- или арилсульфоокислот была переведена в соответствующие эфиры. Например, в эту реакцию введен 1-изопропиламино-4-(γ -оксипропиламино)антрахинон [125].

1,4-Диаминоантрахинон и многие его производные были обработаны эпихлоргидрином с целью получения соответствующих β -окси- γ -хлорпропильных замещенных [126].

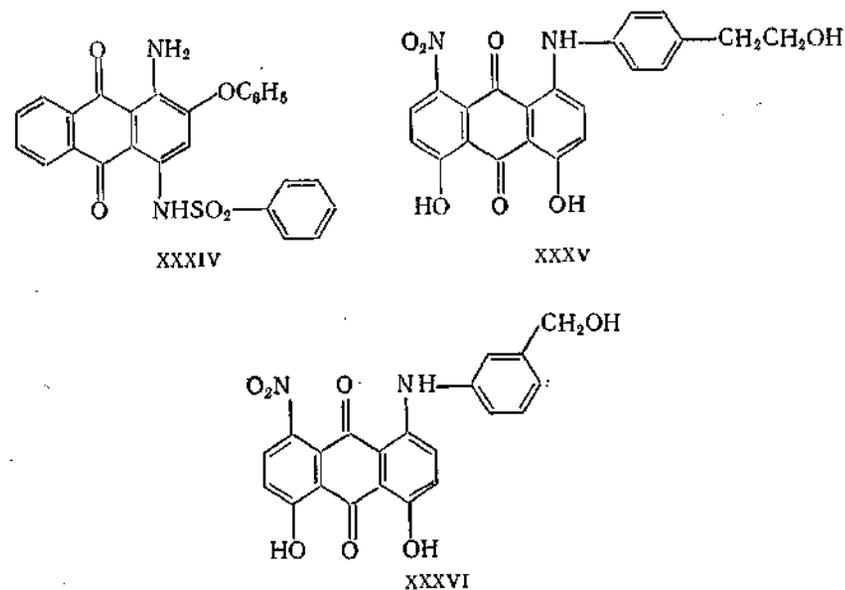
Были исследованы 1-амино-2-Х-4-арил(или алкил)сульфоаминоантрахиноны и соответствующие карбоксиамиды. Эти группы в положении 4 оказывают на оттенок примерно такое же влияние, как и оксигруппа в том же положении. Однако обычно соединения с амидными группировками являются менее чувствительными по отношению к тяжелым металлам, таким, как медь или железо, чем содержащие оксигруппы. Вследствие значительного повышения стойкости к сублимации многих красителей, а также увеличения молекулярного веса и полярности, стало возможным их использование для крашения методом термофиксации вместо крашения из ванны. В некоторых красителях при соответствующем выборе X и заместителей у атома азота в положении 4 может быть достигнуто достаточное для практических целей средство к ацетату целлюлозы. Неожиданно, в некоторых случаях стойкость к газам оказалась выше, чем для соответствующих оксипроизводных. Эти соединения были получены обычными способами, например, ацилированием свободной аминогруппы или заменой атома галогена соответствующим амидом сульфокислоты.

1-Амино-2-нитро-4-ациламиноантрахиноны — красители красновато-синего цвета [127], причем их окраска может изменяться до зеленой введением атома галогена в другое бензольное кольцо [128]. Известны также красители, в которых нитрогруппа заменена группой —COOR (R — широко варьируется) [129]. Был получен также ряд 1-амино-2-алкокси-4-алкоксикарбониламиноантрахинонов [130].

Стало доступным большое число соединений, содержащих в положении 4-NHSO₂Alk или Ag-группу, в положении 1 NH₂, OH или NHSO₂R и в положении 2 H, CH₃, OAlk- или OAg-группы [131]. Примерами таких красителей являются соединения (I) и (XXXIV) [132].

Другая большая группа красителей представляет собой производные антрахинона, в которых все α-положения заняты главным образом окси-, нитро- или аминогруппами и их производными. Лишь в немногих красителях нитрогруппы сохранены, большинство же получается их замещением. Давно известна возможность замены одной или обеих нитрогрупп в динитроантрауруфине (1,5-диокси-4,8-динитроантрахиноне или сокращенно ДНА) или динитрохризазине (1,8-диокси-4,5-динитроантрахиноне — ДНХ) аминогруппами [133]. Однако до недавнего времени (1954 г.) ни один из этих продуктов не использовался для крашения синтетических волокон из-за недостаточного к ним средства. Лишь в 50-х гг. было обнаружено, что замена одной нитрогруппы ариламиногруппой, содержащей оксиалкильный, оксиалкоксильный и другие заместители, приводит к получению ацетатных красителей синего цвета с высоким средством и исключительной стойкостью к свету и газам [134]. Было найдено, что красители, полученные из ДНХ, имеют не-

сколько более зеленоватый оттенок и более светопрочны, чем 1,5-изомеры. Некоторые из этих красителей представлены ниже:

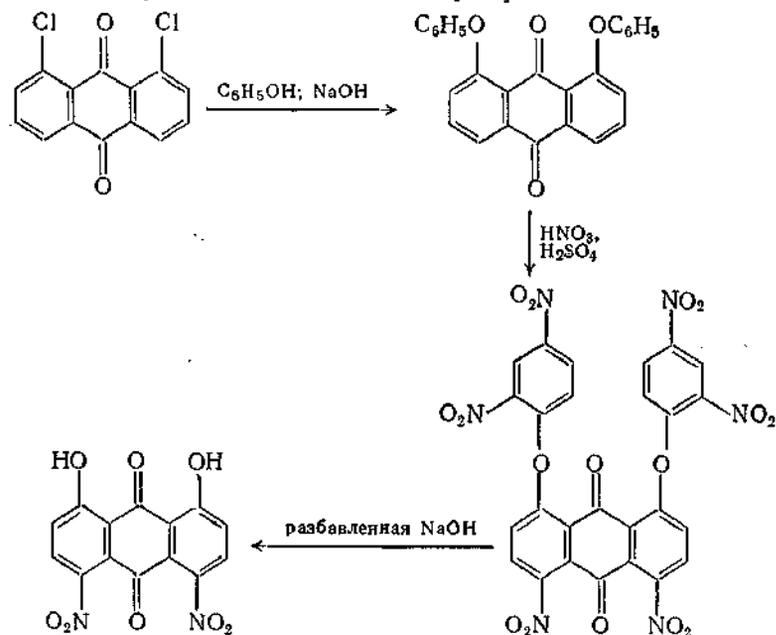


Эти реакции легко проходят в различных органических растворителях или в избытке амина при 130 °С, так как вторая нитрогруппа замещается со значительно большим трудом. Если же ароматический амин дезактивирован электроноакцепторной группой, то замещение даже одной нитрогруппы протекает с трудом.

Ко времени появления на рынке полиэфирных волокон остро ощущалась нехватка красителей синего цвета с удовлетворительной светопрочностью. Два названные выше красителя вполне обеспечили потребность. В последние годы также широко используются красители из ДНХ и смеси ДНА и ДНХ, в частности, продукты их реакции с анилином, анизидином, толудином и др. Восстановление оставшейся нитрогруппы в указанных соединениях приводит к получению ярких красителей с несколько лучшими красящими свойствами. На волокне из ацетата целлюлозы они имеют меньшую стойкость к газам, хотя прочность к стирке холодной водой улучшается.

Промежуточные продукты, необходимые для синтеза этих красителей, могут быть получены непосредственным нитрованием соответствующих диоксисоединений [135], однако более высокие выходы

при удовлетворительном качестве могут быть достигнуты в случае использования следующей схемы синтеза [136]:



Промежуточные продукты для других близких по строению красителей были получены, например, динитрованием, бромированием 1-окси-5-метоксиантрахинона с образованием соответствующего 4,8-динитро-2-бром-1-окси-5-метоксиантрахинона [137]. Для замены одной из нитрогрупп в смеси ДНА и ДНХ использовались анилины, содержащие $\text{CN}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ [138], арилокси- или арилтио- [139], карбалкокси-, карбалкоксиметилен-, карбалкоксиялкокси- и т. д. [140], а также карбамоильную [141] группы. Применялись также аминсалициловые кислоты [142], нитроанилин [143] и аминокбензолсульфонамиды [144] (последние могут быть замещенными). Применение аминоказосоединений привело к получению красителей зеленого цвета [145]. Были использованы *n*-фенилендиамин, в которых одна из аминогрупп замещена алкильными или ацильными группами [146]. При проведении реакции конденсации в присутствии третичных алкиламинов получены другие и преимущественно не идентифицированные продукты [147].

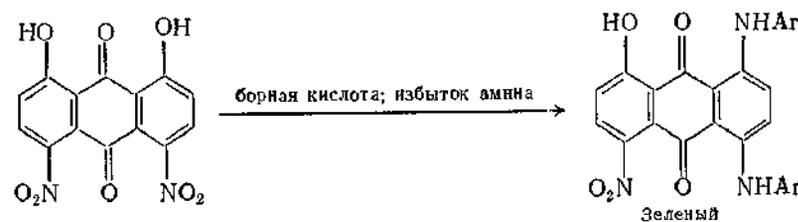
Описаны также красители из ДНА с анилинами, содержащими галоген [148]. При конденсации ДНА с алкилированными анилинами образуются красители с более высоким сродством к полипропиленовому волокну, чем красители из ДНХ [149]. Указывается, что обработка красителей из ДНХ формальдегидом и серной кислотой повышает сродство [150]. Последнее, вероятно, связано с введением

в анилиновый остаток оксиметильной группы. Из ДНХ и β -оксиалкил-*m*-аминобензоатов получены яркие и прочные красители [151].

Смесь ДНА и ДНХ была введена в реакцию с 3-аминосульфоланом [152], 2-аминопиримидином [153] и анилинами, содержащими триазольный, пиперидиновый, пирролидоновый и другие циклы [154]. Оставшуюся нитрогруппу можно заместить OH - или NH_2 -группами.

Описано замещение обеих нитрогрупп в смеси ДНА и ДНХ остатком оксиалкиланилина [155], $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Alk})\text{SO}_2\text{Alk}$ - [156] и $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Alk}$ -группами [157]. Замена одной нитрогруппы арил-амино- с последующей заменой другой алкиламиногруппой описано в [158]. Краситель фиолетового цвета интересный и как промежуточный продукт был получен восстановлением только одной из нитрогрупп в мягких условиях в водном аммиаке [159].

Ниже приведена новая реакция с использованием ДНХ [160]:



При обработке сульфидом натрия продукта конденсации смеси ДНА с ДНХ ариламином в соотношении 1:1 оставшаяся нитрогруппа восстанавливается до NHOH . При обработке формальдегидом она превращается в $\text{N}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ [161].

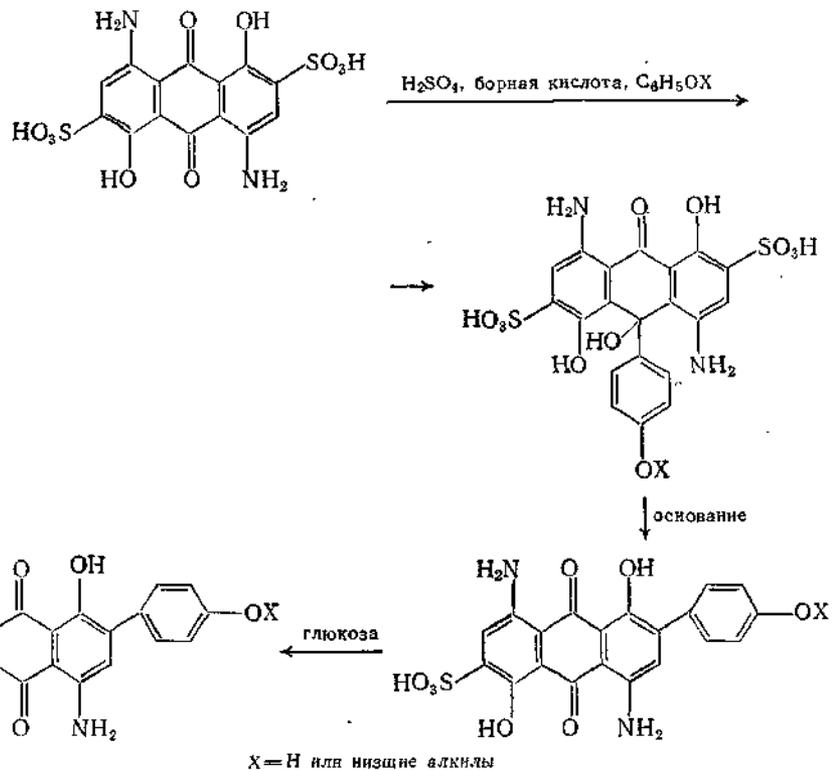
Большинство приведенных ниже данных относится главным образом к диоксидаминоантрахинонам — диаминоантрафуину (1,5-диамино-4,8-диоксиантрахинон, ДАА) и диаминохризазину (1,8-диамино-4,5-диоксиантрахинон, ДАХ).

Если смесь ДАА и ДАХ моноариллировать [162] и обработать формальдегидом с целью оксиметилирования одной или обеих аминогрупп [163], то при этом значительно улучшается красящая способность. Реакция смеси ДАА—ДАХ с 2-хлорбензотриазолом приводит к красителям от фиолетового до синего цвета для полиэфирных волокон [164]. При обработке смеси ДАА—ДАХ муравьиной кислотой формилируется вначале одна аминогруппа; другая формилируется в несколько более жестких условиях [165]. Описаны производные смеси ДАА—ДАХ, содержащие арилсульфон-амидные группы [166], например (XXXVII).

Нитрование дибензоильного производного смеси ДАА—ДАХ и последующий гидролиз бензоильных групп приводит к мононитро-производным синего цвета [167]. Указывают, что смеси 1-арил-амино-4-окси-5-(или 8)окси- или ацетокси-5-(или 8)амино- или

ациламиноантрахинонов являются ценными красителями для крашения полиэфирных волокон [168].

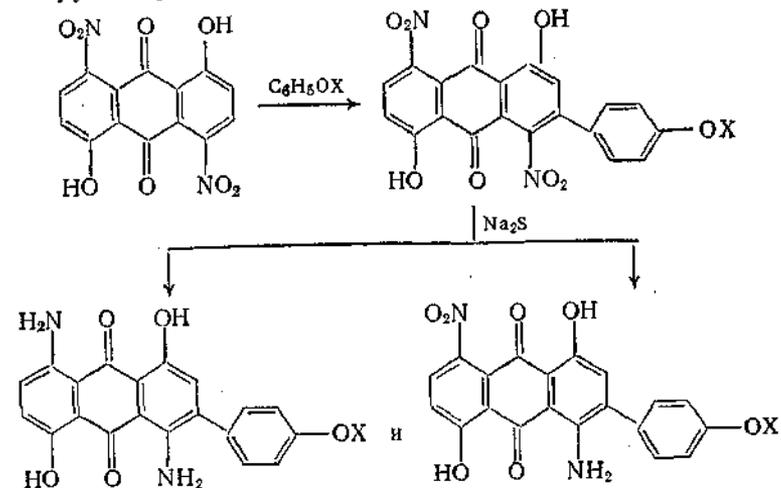
В некоторых старых патентах [169] предложены способы синтеза красителей, пригодных для крашения полиэфирных волокон:



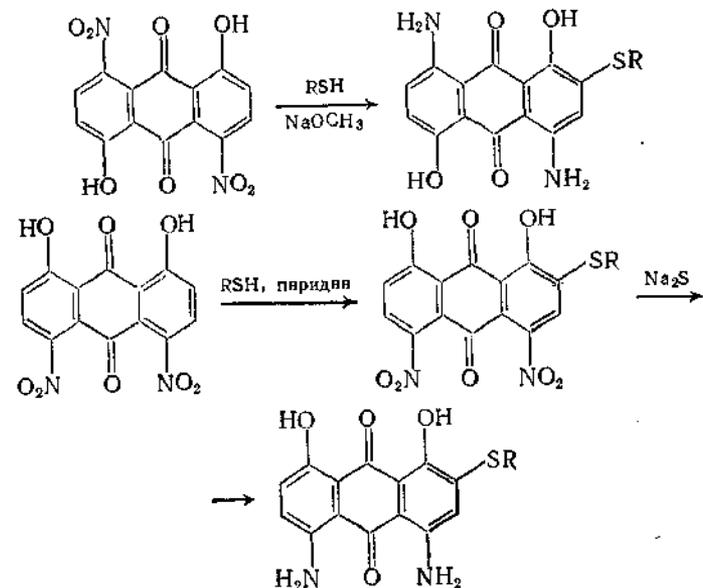
Ряд патентов посвящен использованию этих соединений [170]. Они характеризуются отличной выбираемостью и яркостью, хотя их светопрочность и стойкость к сублимации являются лишь посредственными. Предложены различные смеси этих соединений с желтыми, оранжевыми и красными красителями с целью получения темно-синих, коричневых и черных тонов [171]. Одна или обе аминогруппы были алкилированы и ацилированы [172].

Обработка красителя, полученного в последней реакции ($\text{X}=\text{H}$) алкилсульфатами улучшает выбираемость, особенно на волокнах из ацетата целлюлозы [173]. Оксигруппы этого красителя могут быть ацилированы [174]. Обработка красителей хлоралкиловыми эфирами хлормуравьиной кислоты с последующим ацилированием позволяет ввести ацилоксиалкиловые группы к атому азота [175]. Известны красители, в которых группа $\text{C}_6\text{H}_4\text{OX}$ заменена арильным циклическим эфиром, например бензо-1,3-диоксаном [176].

Если обработать ДНА фенолами или их эфирами в серной кислоте в присутствии борной, имеет место аналогичная реакция, однако с другой ориентацией [177], чем в предыдущей схеме:



Смесь ДНА и ДНХ может реагировать с меркаптанами в присутствии алкоголятов натрия [178] или органических оснований [179], как показано ниже:

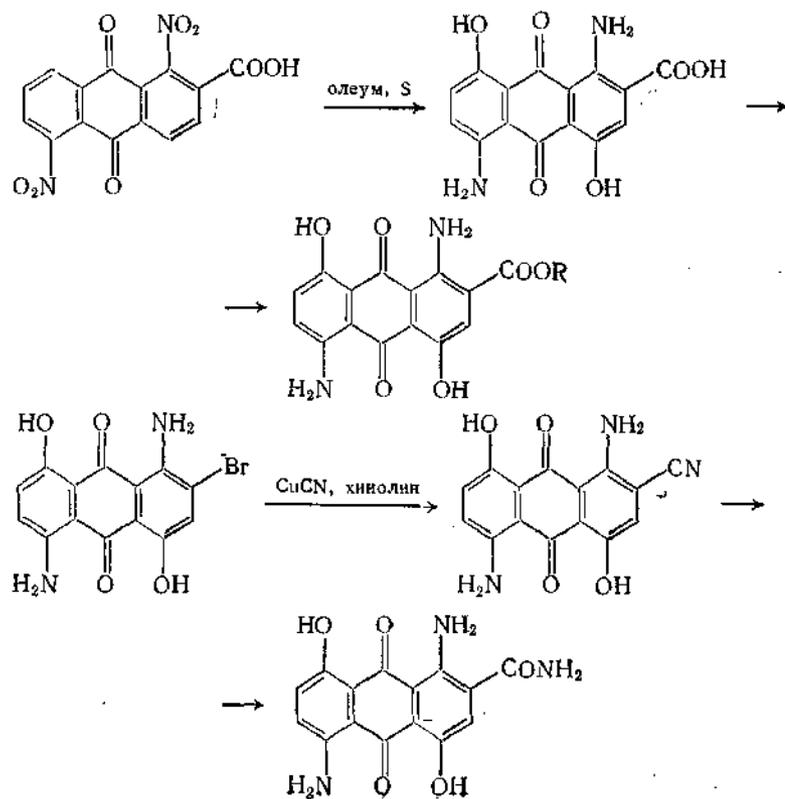


Описано галогенирование этих соединений. Бромирование смеси ДНА и ДНХ с введением от 0,4 до 1,5 моль галогена дает

красители для полиэфиров ярких красновато-синих тонов с хорошей выбираемостью и красящей способностью [180]. Можно ввести и два моля галогена [181]. ДАА, в котором одна из аминогрупп [182] или обе содержат алкильный или циклоалкильный заместители, были галогенированы 2 моль галогена [182а, 183].

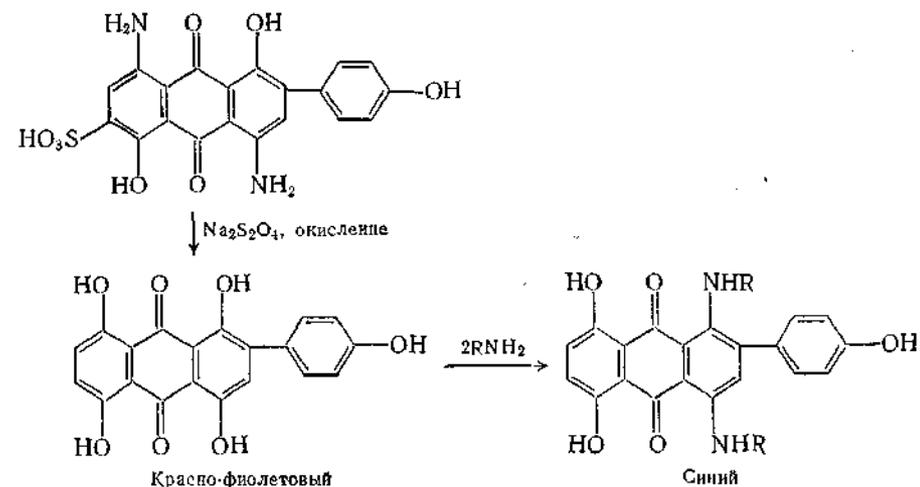
Эти красители могут быть получены и бромированием 1,5- или 1,8-диаминоантрахинона в олеуме с последующим нагреванием при 120 °С в присутствии борной кислоты [184]. Известны галогенированные алкиловые эфиры смеси ДАА и ДАХ [185]. Обработкой смеси ДАА—ДАХ альдегидами в условиях реакции Маршалка [76] можно ввести одну и две алкильные или замещенные алкильные группы [186]; после галогенирования эти вещества дают синие красители для полиэфирных волокон [187]. Доступны также *N*-алкилированные производные [188].

При действии солей меркаптанов на галогенпроизводные ДАА—ДАХ получают соответствующие сульфиды [189], которые в дальнейшем галогенируют [190]. Ниже показаны способы введения карбокси-, карбалкокци-, [191], циано- и карбамидной групп [192] в смесь ДАА—ДАХ:



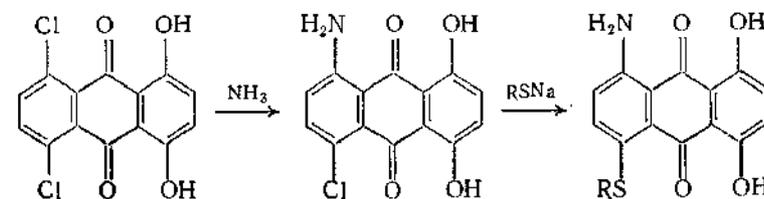
Хинонимин, образующийся при окислении смеси ДАА—ДАХ двуокисью марганца, способен присоединять сульфоновые кислоты с образованием сульфонов [193]. Этим путем были обработаны и другие аминоксиантрахиноны. Получающиеся соединения окрашены глубже, чем исходные вещества.

При восстановлении продуктов, упоминавшихся на стр. 2048, в более жестких условиях идет гидролиз аминогрупп. Образующиеся соединения могут быть превращены в красители синего цвета по следующей схеме [194]:



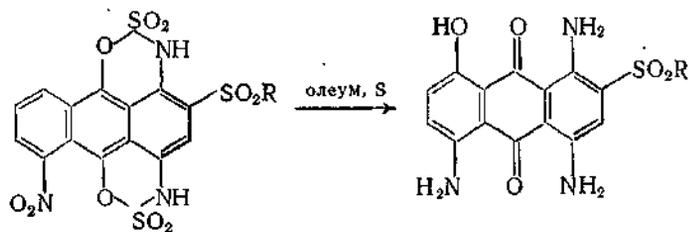
Ацилирование конечного продукта углубляет цвет красителя до темно-синего [195].

При хлорировании хинизарина, 1-амино-4-оксиантрахинона или 1,4-диаминоантрахинона в серной кислоте в присутствии борной кислоты, атомы хлора вступают в положение 5,8 [196]. Атомы галогена могут быть затем заменены последовательно амино- и сульфидной группами [197]:



Атом брома в 1,4-диокси-5-амино(или 5-алкиламино)-7-бром-8-аминоантрахиноне замещается аналогично при действии R-NH_2 , ROH , RSH и др. [198].

1,4,5-Триамино-8-оксиантрахинон и его производные получают следующим образом [199]:



Дибром-1,4,5,8-тетрааминоантрахинон можно поэтапно диацелировать, используя фосген, эфиры хлоругольной кислоты, сульфохлориды и другие ацилирующие агенты [200]. Обработка 5-нитро-1,4-диаминоантрахинона серой и олеумом приводит к смеси 1,4,5-триамино-2,8- и 3,8-диоксипроизводных, которые могут быть затем алкилированы. При этом получают красители от фиолетового до красновато-синего цвета [201]. Получены разнообразные производные антрахинона, содержащие в β -положении алкил- или арилсульфонильные группы [202].

Аминоантрахиноны были введены в реакцию с дихлоридом (хлорформил) фенилфосфорной кислоты и после гидролиза получились продукты, содержащие $\text{—NHCOC}_6\text{H}_4\text{OP(O)OH}$ -группу [203].

Соединение (XXXVII) окрашивает полиэфирные волокна в желтый [204], а (XXXIX) — в красный [205] цвет.

1-Амино-2-бром(или 2,4-дибром)-5-ацетиламиноантрахинон окрашивает полиэфиры в оранжевый цвет [206]. Амид 1-нитроантрахинон-2-карбоновой кислоты образует в реакции с циклогексиламином кроме ожидаемого амида 1-циклогексиламиноантрахинон-2-карбоновой кислоты *N*-циклогексиламид 1-аминоантрахинон-2-карбоновой кислоты, 1-циклогексиламино- и 1,4-бис(циклогексиламино)антрахиноны [207].

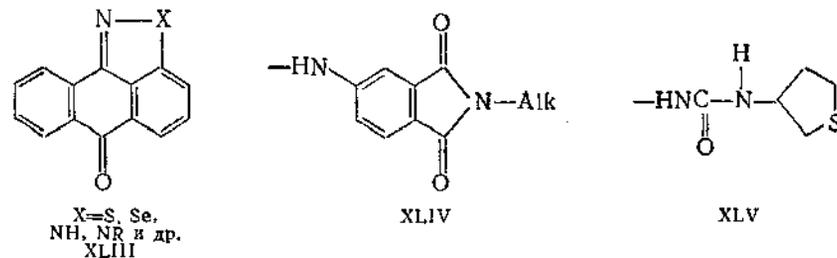
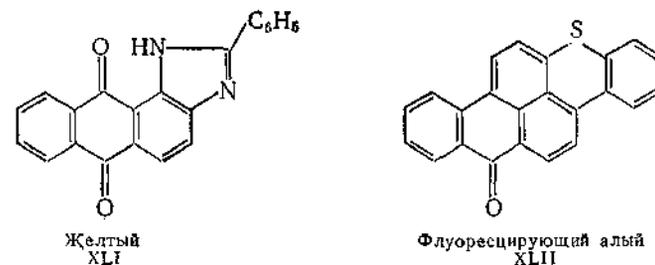
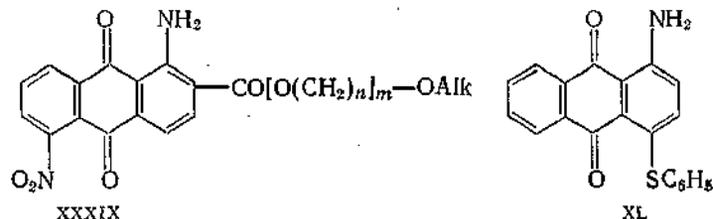
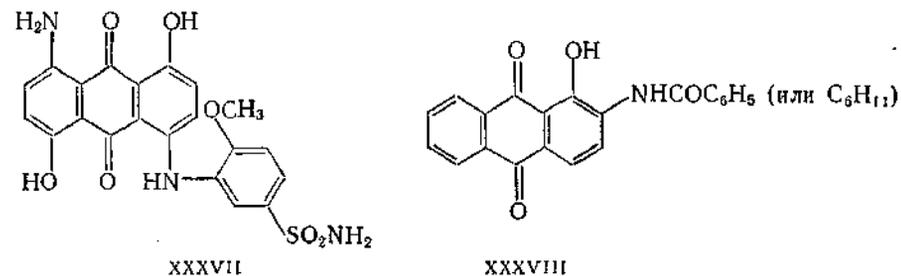
Обработка формальдегидом 1-окси-4-ариламиноантрахинона и его производных повышает стойкость красителей к сублимации [208].

1,5-Бис(*m*-толиламино)-4-оксиантрахинон предложен в качестве дисперсного красителя [209].

Возрос интерес к антрахинонам, содержащим в α -положении серусодержащие группы. В красителях этого типа, например (XL) [210], арилтиогруппа может находиться также в положении 5 или 8; аминогруппа может быть заменена водородом, окси-, оксиалкильной и другими группами; могут присутствовать две SAr - или SAlk -группы, имеющие такие заместители, как галогены, CH_3 , CN [210, 211].

Одну из аминогрупп в 5-нитро-1,4-диаминоантрахиноне можно заменить роданистой, используя реакцию диазотирования [212].

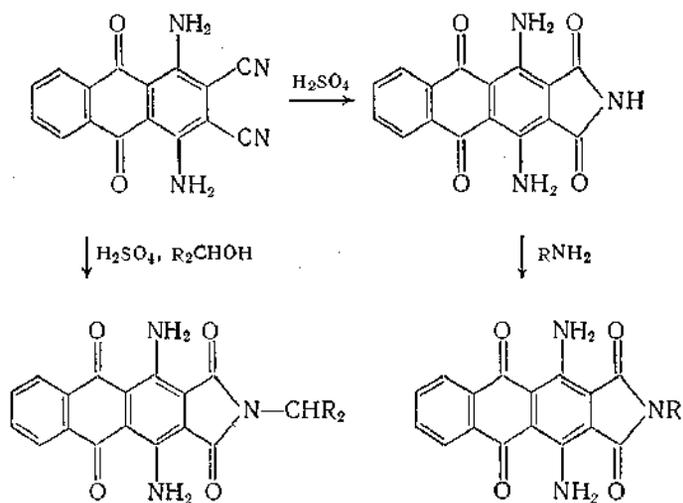
Присоединением непредельных соединений (например, стирола) к хлорангидриду антрахинонсульфокислоты получают галогеналкилсульфоны [213]. 1-Окси-2-алкокси(или тио)-4-арилтиоантрахиноны являются красителями красного цвета для полиэфиры [214]:



ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ

Интересный ряд красителей получается аннелированием гетерокольца с антрахиноновым. Красители наиболее красивых тонов от синего до бирюзового являются производными имида 1,4-диамино-

антрахинон-2,3-дикарбоновой кислоты (1,3-диоксо-4,7-диамино-5,6-фталоилизондолина). При обработке 2,3-дициано- (или дикарбамоил)-1,4-диаминоантрахинона аминами в серной кислоте в ряде случаев в присутствии вторичных спиртов образуются красители следующего строения [215, 216]:

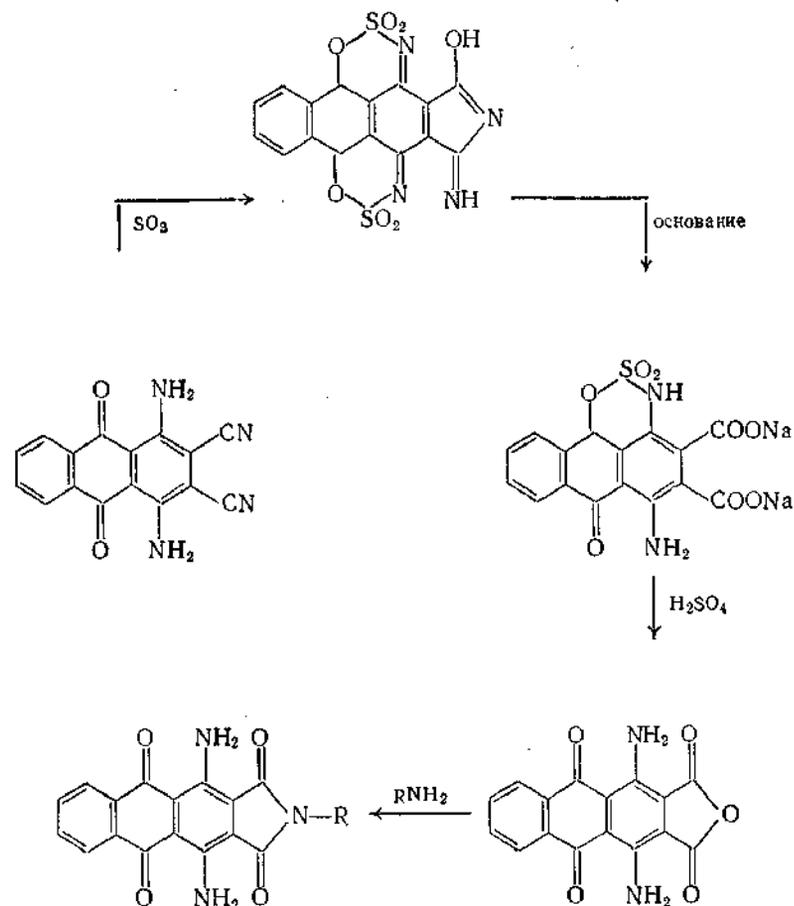


Используемые в этой реакции динитрилы и диамины могут быть получены взаимодействием цианидов металлов с соответствующими сульфокислотами [217] или реакцией хлорангидрида дикарбоновой кислоты с аминами [218]. Сами динитрилы были предложены в качестве красителей для полиэфигов [217]. Эти красители, дающие чистые и светопрочные окраски, имеют недостаточно высокую выбираемость и стойкость к сублимации, дороги и главным образом используются для окраски в очень яркие тона и в смесях для получения люминофоров красного свечения.

Оксиалкильные группы могут быть введены в молекулу незамещенного имида при обработке алкиленкарбонатами или алкиленсульфатами [219].

Группа >NH может быть заменена группой $\text{>N[CH}_2\text{]}_n\text{NR}_2$ реакцией с соответствующим диамином [220]. Группа —NR_2 в боковой цепи может представлять собой остаток пиперидина или пиперазина [221].

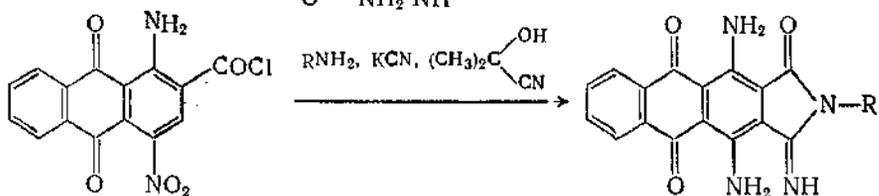
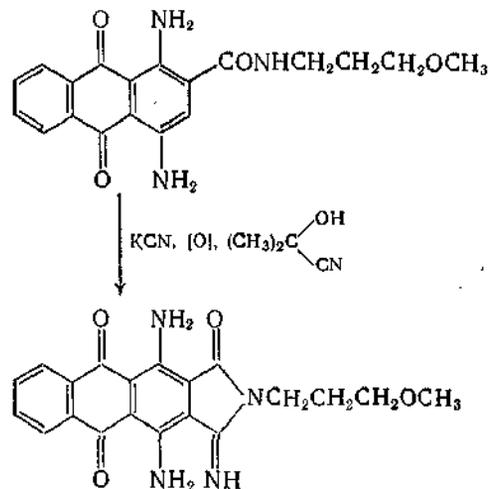
Другой путь получения красителей этого типа — через образование циклических сульфимидов [222].



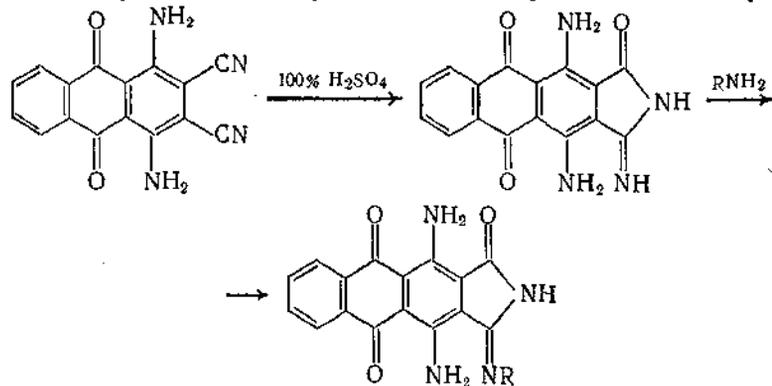
Ангидрид может быть получен, минуя стадию образования сульфимида [223]. Близкие по строению красители были получены из амидов антрахинонкарбоновых кислот в присутствии окислительных агентов и неорганических цианидов [224], как показано ниже (стр. 2056).

Течение этой реакции значительно облегчается при введении органического нитрила [225]. В этой реакции могут быть

использованы и амиды 1-амино-4-нитроантрахинон-2-карбоновых кислот [226].

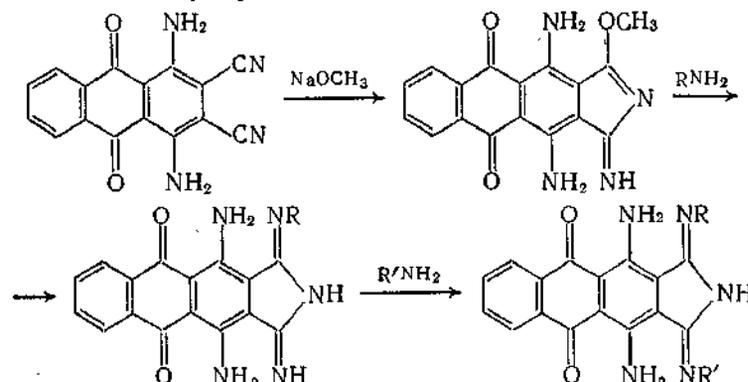


Такие 3-иминопроизводные могут быть также синтезированы при действии 100% серной кислоты или олеума [227] из 2,3-динитрила (см. стр. 2054), если реакцию вести при низкой температуре:



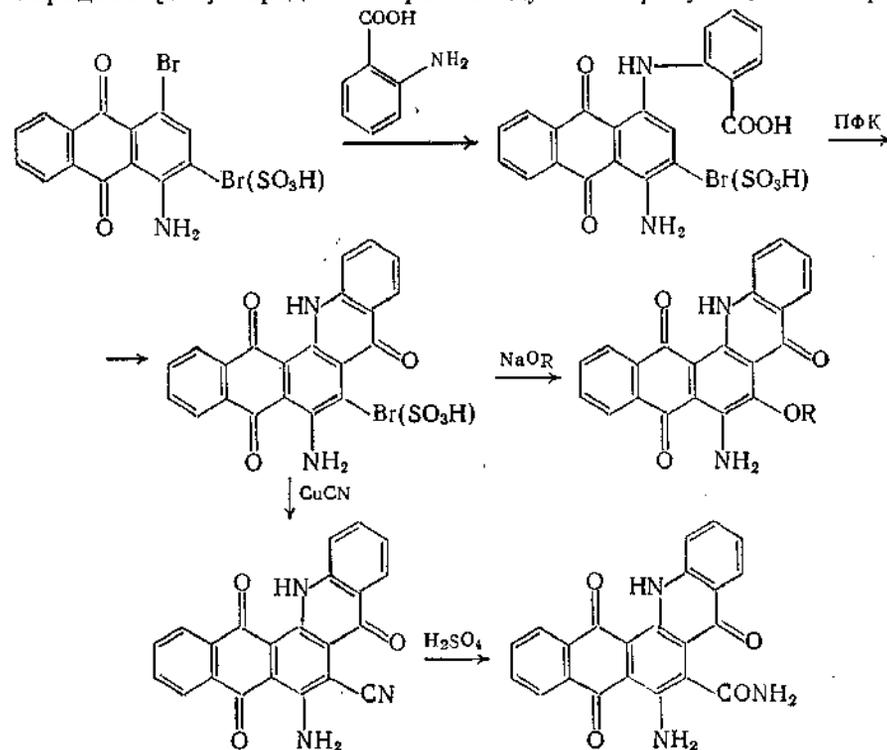
Иминогруппу в положении 3 можно легко заместить остатком аминов. В этих красителях дикарбоксимидная группа алкилируется при действии галогеналкилов, диалкилсульфатов и других алкилирующих агентов [228].

По приведенной ниже схеме алкилиминогруппы можно ввести в положения 1 и 3 [229]:



К таким же превращениям способны соединения, содержащие OH- или NHR-группы в положениях 4 или 7 [225, 330].

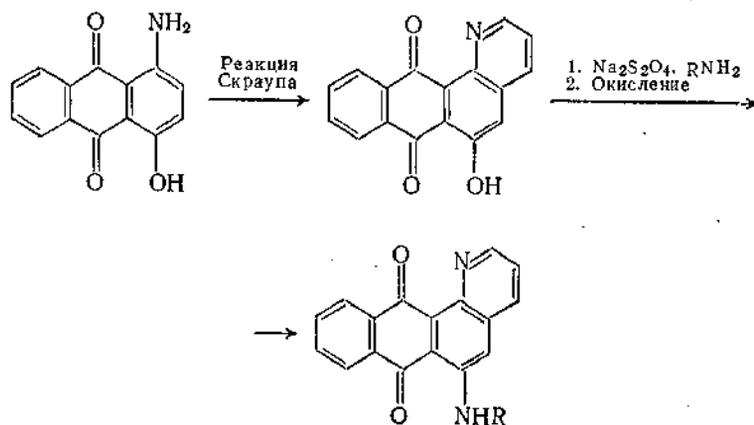
Другая группа гетероциклов, дающих синие и синевато-зеленые выкраски на полиэфирах, является производными антрахинон-1,2-акридона [231]. Среди них рекомендуются продукты, в которых



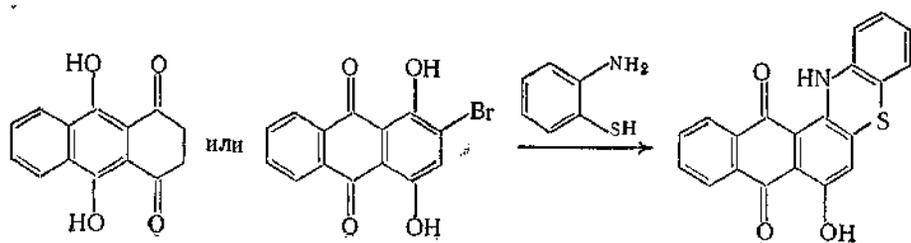
орто-положение к свободной аминогруппе замещено CN-, CONH₂- [232], алкокси-, циклоалкокси- и арилокси группами [231].

Аминогруппа в положении 6 может быть замещенной (NHAlk) [233]. Красители зеленого цвета получают реакцией аминогруппы в положении 6 с 2,4-динитрохлорбензолом [234]. Реакцией тех же аминов с эфирами акриловой или метакриловой кислот получены соответствующие карбалкоксиэтиламинопроизводные. Эти же красители могут быть получены присоединением эфиров к исходным продуктам и последующей циклизацией [235]. Соединения, содержащие в положении 6 ациламиногруппы, являются красноватыми красителями [236].

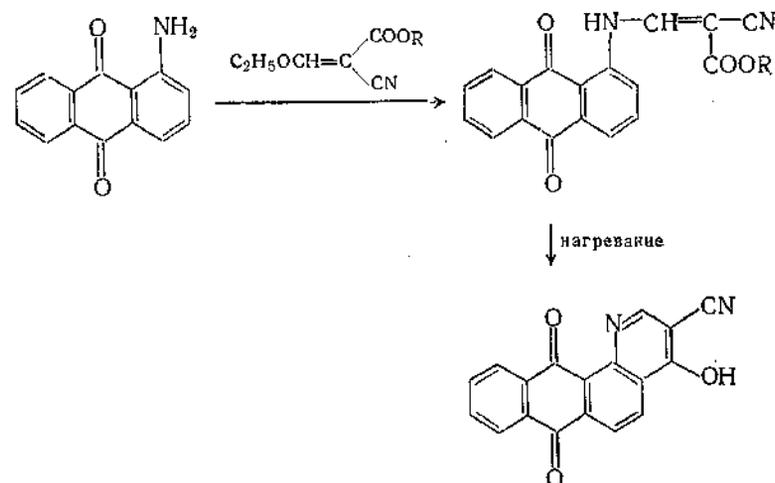
Ниже показано получение другой группы красителей того же цвета [237]:



Синие и синева-зеленые красители для полиэфирных волокон получают по следующей реакции:



Реакцией различных α -аминоантрахинонов с этоксиметиленовым производным цианоуксусного эфира и последующей циклизацией получены прочные красители следующего строения:

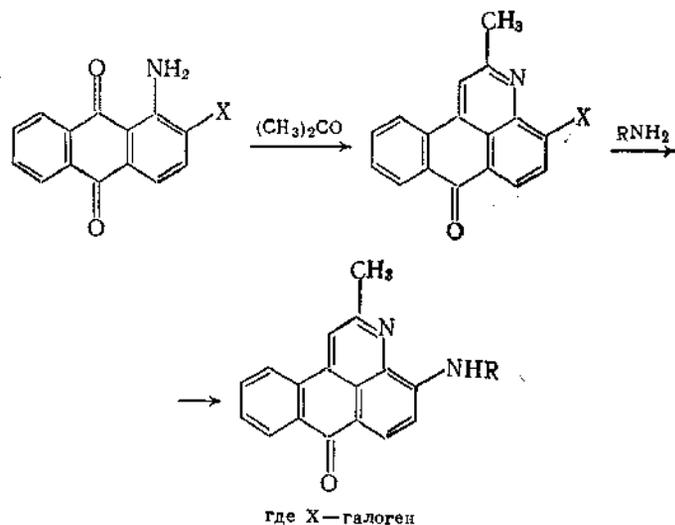


Структурами (XLI) [240] и (XLII) [241] представлены другие ангулярные гетероциклические производные антрахинона. Описано замыкание колец в положении 1,2 с помощью алифатических или ароматических аминов. Например, 1-(*o*-нитроанилино)антрахинон может быть циклизован в соответствующий антрахинондигидрофеназин [242].

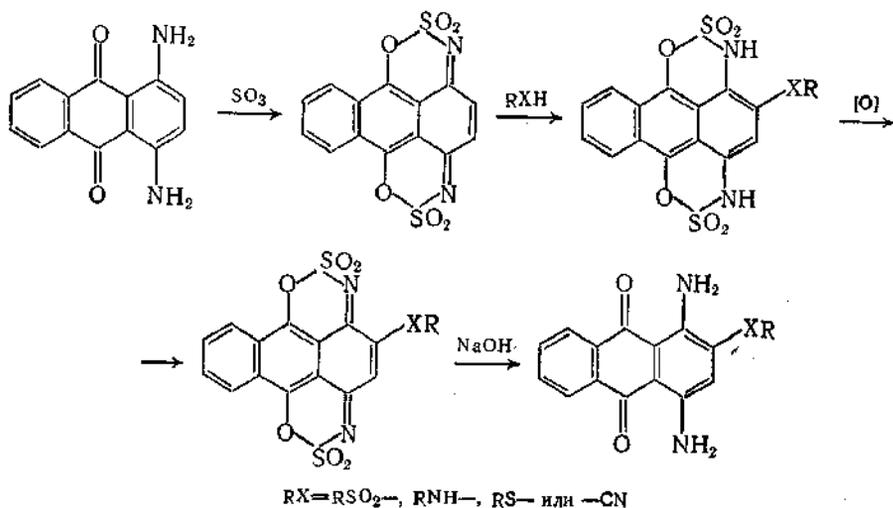
Хорошо известны также соединения, в которых гетерокольцо образовано за счет положений 1 и 9. Пятичленные конденсированные системы представлены структурой (XLIII).

Красители, содержащие изотиазольные кольца, получены реакцией 1-галоген(или 1-сульфо)производных антрахинона с аммиаком и серусодержащим исходным продуктом [243] или обработкой соответствующего диазосоединения тиоцианатом и аммиаком [243]. Производные 5-арилизотиазолов являются красителями желтого цвета. Красители со структурой (XLIII), где X — NH или —NR, могут быть получены заменой атома галогена в α -положении с последующей дегидратацией или восстановлением соответствующего диазосоединения и дегидратацией. Введением в положение 5 оксигруппы можно получить красители для ацетата целлюлозы [244]. 5-Ациламиноизотиазолоантрахиноны дают зеленовато-желтые окраски [245]. Такие же окраски можно получить, используя

5-(β-хлорпропионил)аминопиразолантрон [246]. Описан также способ синтеза группы красителей, представленный ниже [247]:

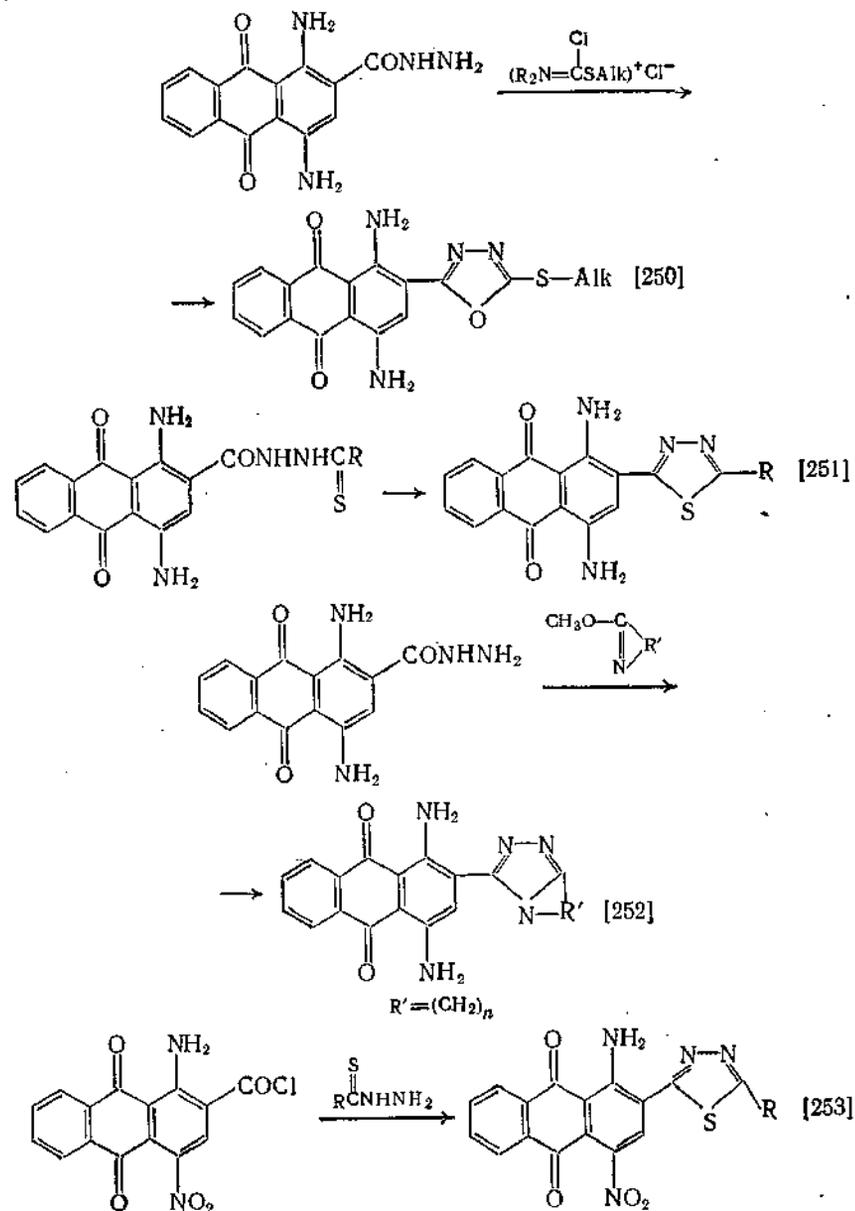


Исследование давно известной реакции серного ангидрида с 1,4-диаминоантрахиноном позволило не только выяснить ее течение и строение образующихся продуктов, но и привело к разработке новых реакций [248]:



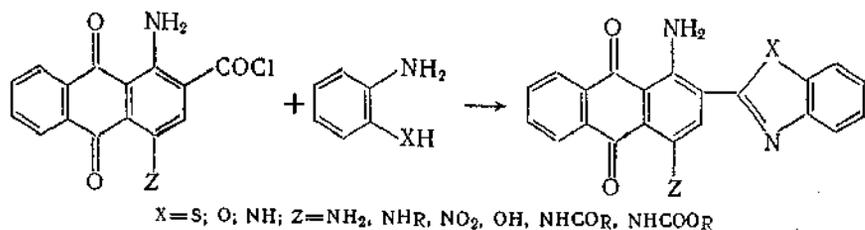
Взаимодействием арилнитрилов с α-аминоантрахинонами получены 1,9-антрапиримидины [249].

Некоторые антрахиноновые красители содержат гетерокольца в β-положении [250—253]:

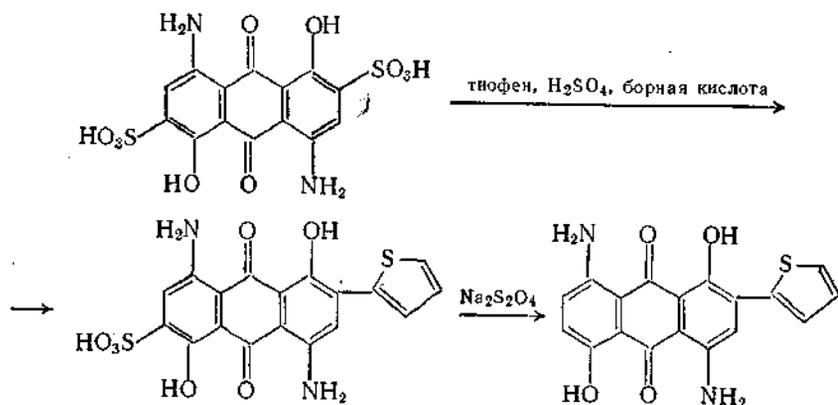


Из них многие получают на основе производных 2-антрахинонкарбоновой кислоты. В приведенном выше соединении

нитрогруппа может быть заменена NHR, SR и другими группами. Известны также производные антрахинона, содержащие в боковой цепи конденсированные гетерокольца [254]:



Для введения тиофенового остатка [255] был использован уже упоминавшийся выше способ (стр. 2048):



Получены также производные 1-амино-4-окси- или 4-амино(4-алкиламино)антрахиноны, содержащие в положении 2 оксазольные и триазольные кольца [256]. Описана группа красителей, в которых гетерокольцо присоединено через α -аминогруппу. Например, обработка 1-амино-4-оксиантрахинона 2-хлорбензтиазолом приводит к 1-(2-бензтиазолиламино)-4-оксиантрахинону [257]. Аналогично реагирует смесь ДАА — ДАХ [258]. Для введения бензтиазолилтиогруппы используется реакция 2-меркаптобензтиазола с α -бромантрахинонами [259]. Подобным же образом атомы брома в α -положении замещаются дикарбоксимидными (например, сукцинимидным) остатками [260].

Получены красители, в которых водород аминогруппы замещен 1,3,5-триазинным кольцом, содержащим арильные, $-NR_2$ и другие заместители [261].

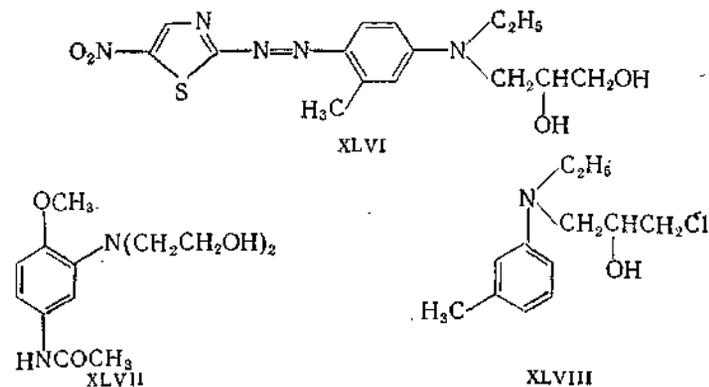
В патентах приводятся также соединения структуры (XLIV) [262] и (XLV) [263], в которых антрахиноновая молекула присоединена к другим хромофорам.

АЗОКРАСИТЕЛИ

МОНОАЗОКРАСИТЕЛИ

Диазотирование и сочетание в процессе получения дисперсных азокрасителей чаще всего производится обычными методами. Если амины достаточно основны и образуют стабильные соли с минеральными кислотами, их диазотируют в водных растворах. В случае использования аминов низкой основности реакцию проводят в концентрированной серной, фосфорной или органических кислотах. Диазотирующим агентом часто служит нитрозилсерная кислота. Одной из лучших методик диазотирования является растворение амина в 50—60% серной кислоте, охлаждение до 0—5°C и прибавление раствора нитрита натрия в серной кислоте; этот раствор предварительно нагревают до 65—70°C и перед прибавлением охлаждают. Иногда азосочетание проводят в 20—30% серной кислоте, для чего раствор азосоставляющей охлаждают и к нему при размешивании добавляют диазораствор. При применении слабоосновных аминов для выделения красителя часто нет необходимости в нейтрализации раствора. Если же нейтрализация необходима, то применяют такие нейтрализующие агенты, как ацетат натрия или аммония.

До 1950 г. лишь несколько дисперсных красителей производных гетероциклических диазосоставляющих использовались в промышленности [264]. Эти красители способны вытравляться, дают исключительно яркие выкраски с удовлетворительными прочностными свойствами. Поэтому внимание к ним на мировом рынке не ослабевало и стимулировало проведение в этой области обширных исследований. Одной из самых первых групп таких красителей, введенных в практику, были производные 2-амино-5-нитротриазола [265], например краситель (XLVI), а также его аналоги, полученные с использованием азосоставляющих (XLVII) и (XLVIII). Красители имеют очень высокий коэффициент экстинкции. Их светопрочность невысока, однако выбираемость, стойкость к газам и к выцветанию являются исключительно высокими:



Азосоставляющая (XLVIII) дает синий краситель с более красноватым оттенком, чем у (XLVI), а из (XLVII) образуется краситель зеленовато-синего цвета [266]. Рекомендованы красители с другими азосоставляющими, производными анилина, в которых один из заместителей аминогруппы является алкилом, другой же содержит в алкильной цепи карбоксильную, карбамоильную [267], одну или две ацилокси- [268] или эпоксиалкильную группы [269]. В качестве азосоставляющей предложен *m*-ароиламиноанилин и его производные [270].

Описаны красители, полученные из 2-амино-5-алкилсульфонил- [271] и 4-трифторметилтиазолов [272]. Ряд диазотированных аминотиазолов был введен в реакцию азосочетания с бис(β-цианоэтил)-анилинами [273] и анилинами, у которых одним из заместителей аминогруппы является алкильная или замещенная алкильная группа, другой — амид алкилкарбоновых кислот [274]. В работе [275] обсуждены общие способы синтеза аминотиазолов и их производных и свойства азокрасителей, полученных из них. Детально описано и получение нитропроизводных [276], которое в техническом отношении иногда опасно [277].

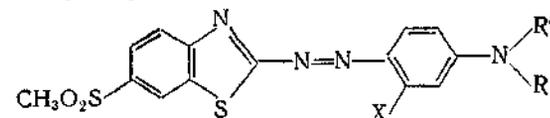
Сам 2-аминотиазол легко получается реакцией 2-хлорацетальдегида или его функциональных производных с тиомочевинной. Наиболее интересным наблюдением, сделанным при изучении красителей этой группы, является неожиданно большой сдвиг максимума поглощения — от красного для *p*-нитроанилиновых до синего для соответствующих 5-нитротиазольных красителей, превышающий наблюдаемый батохромный сдвиг для азокрасителей из диазотированных аминотиазола и анилина [278].

Упомянуты азокрасители, правда не нашедшие практического применения, из 2-аминотиазолов [279], 5-амино-3-цианопиразолов [280], 5-амино-4-нитроимидазолов [281], amino-1,3,4-тиадиазолов [282] и 1,2,4-тиадиазолов [283]. Изучена относительная активность диазосоединений, производных пятичленных гетероциклов [284].

Сравнительное изучение реакции азосочетания показало, что наиболее активны диазо-1,3,4- и 1,2,4-тиадиазолы, которые по реакционной способности близки к диазотированному 2,4,6-тринитроанилину. Весьма интересны моноазокрасители зеленовато-синего цвета производные 2-амино-3-нитро-5-ацил(или ароил)тиофена [285]. Однако сложность синтеза не позволяет использовать их в практике.

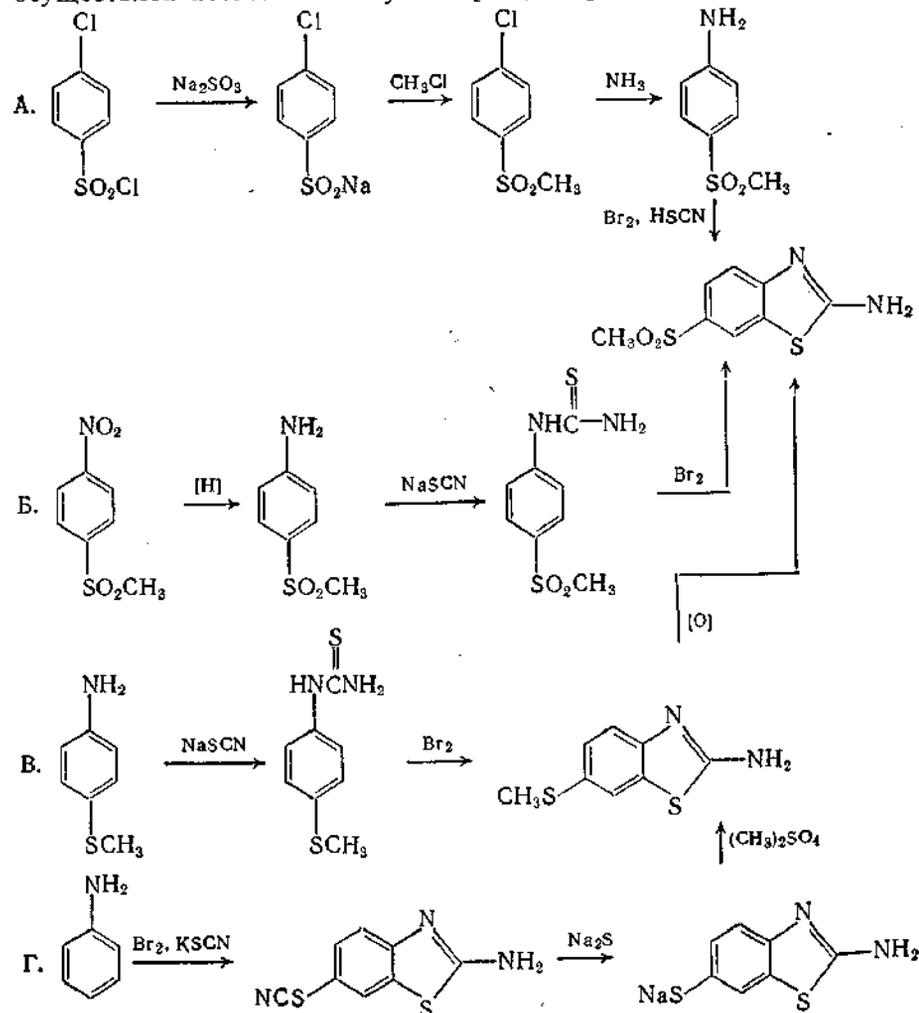
Как уже упоминалось [264], несколько азокрасителей производных 2-аминобензтиазола появилось на рынке еще до 1950 г. Очевидно, вследствие электронодонорного влияния заместителей в бензольном кольце эти красители имели лишь удовлетворительную светопрочность. Использование электроноакцепторных групп в положении 6 бензтиазольного кольца привело к улучшению светопрочности [8]. Первые красители этой группы являлись производ-

ными 2-амино-6-алкилсульфонилбензтиазола [286]. Ниже приведены несколько примеров [287] этих красителей:



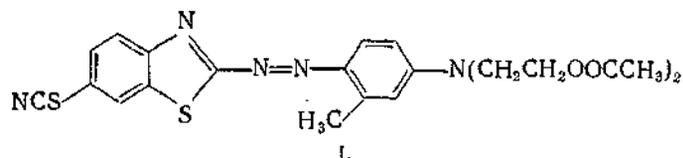
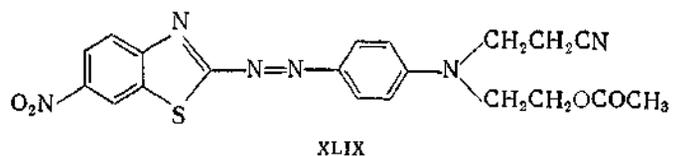
1. X=H; R=CH₂CH₂OH; R'=CH₂CH₂CN
2. X=H; R=CH₂CH₂OCOCH₃; R'=CH₂CH₂CN
3. X=CH₃; R=CH₂CH₂OH; R'=CH₂CH₂OH
4. X=H; R=CH₂CH₃; R'=CH₂CH₂CONH₂ [287]

Синтез используемой здесь диазосоставляющей может быть осуществлен несколькими путями [286, 288]:



Вследствие высокой реакционной способности натриевой соли меркаптобензтиазола путь Г является, очевидно, наиболее удобным. В общем случае, 2-аминобензтиазолы могут быть получены реакцией роданирования ароматических аминов. При этом вначале образуются тиоцианоанилины, которые удается выделить. Химия этих процессов является предметом интересного обзора, появившегося совсем недавно [289]. Эти красители от ярко-алого до красно-фиолетового цвета, обладают высокой красящей способностью и превосходно вытравляются. Отдельные красители на волокнах из ацетата и триацетата целлюлозы и полиэфиров обладают хорошей и даже отличной светостойкостью, стойкостью к газам и сублимации. Их тенденцию закрашивать шерсть, возможно связанную с метилсульфонильной группой, удается уничтожить заменой этой группы цианоалкилсульфонильным остатком [290].

Красители, аналогичные вышеприведенным, получены из 6-алкилсульфонилбензтиазолов, в которых алкильный остаток содержит оксигруппы [291], из 2-амино-5-метил-6-метилсульфонилбензтиазола [292], из 2-аминобензтиазол-6-сульфамидов [293] и из 2-амино-6-нитробензтиазола (XLIX) [294]:



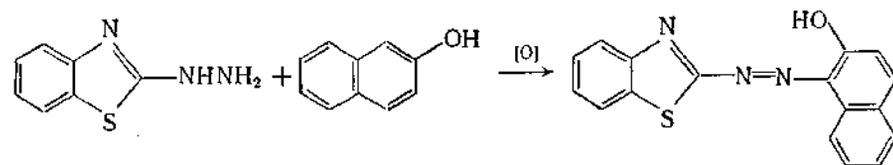
Описаны также красители из 6-ацил- (или ароил) [295], карбалк-окси- [296], циано- или тиоциано- (L) [297] бензтиазолов. Последние менее светостойки, чем соответствующие им 6-алкилсульфонильные производные. Разработаны схемы получения красителей из 2-амино-4-нитро-6-алкилсульфонил (или сульфамойл) бензтиазолов [298] и 2-амино-4,6-динитробензтиазола [299]. Диазотирование аминогруппы в последних двух соединениях протекает с трудом, поэтому получающиеся красители часто загрязнены побочными продуктами. Максимум поглощения красителей из оксотетрагидробензтиазолов [300] лежит между максимумами красителей из тиазолов и бензтиазолов. Проведено сравнительное изучение спектральных и прочностных свойств бензтиазольных и соответствующих им анилиновых красителей на полиэфирных волокнах [301]. В общих чертах,

это сравнение показало, что бензтиазольные глубже окрашены, имеют большую красящую способность, лучшую светостойкость и стойкость к сублимации. Бензтиазольные красители, содержащие два заместителя в бензольном кольце, особенно те, в которых имеется одна нитрогруппа, обладают более высокой стойкостью к сублимации, однако, худшей светостойкостью.

Азосочетанием в орто-положение к оксигруппе [302] были получены красители, способные давать комплексы с металлами. Эти красители, возможно, не имеют прямого отношения к дисперсным, однако они сыграли в свое время большую роль, обеспечив прочную печать на ацетате целлюлозы. Они также должны дать прочные окраски на металлизированном полипропиленовом волокне, если этот тип волокон найдет практическое применение.

Обычно 2-аминопиридины не диазотируются и не сочетаются в «нормальных» условиях. Однако *N*-окиси, в том числе *N*-окись 2-амино-5-нитропиридина, легко диазотируются и сочетаются с почти всеми известными азосоставляющими [303].

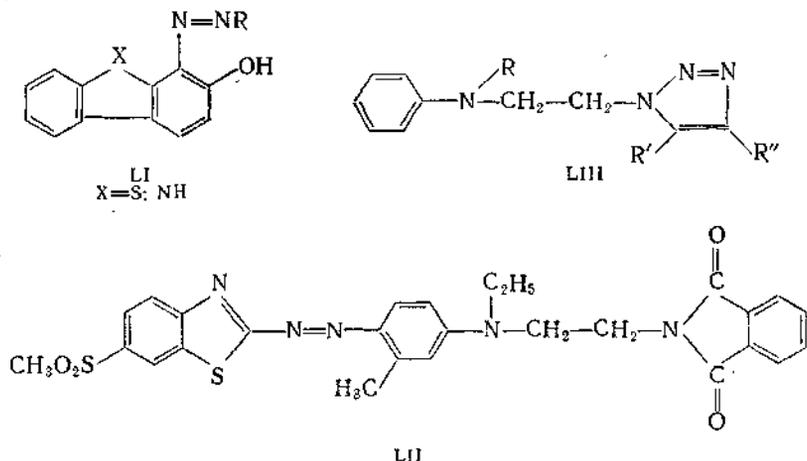
Предложен интересный способ получения красителей окислительным сочетанием гетероциклических гидразинов без применения реакции диазотирования [304], который приведен ниже:



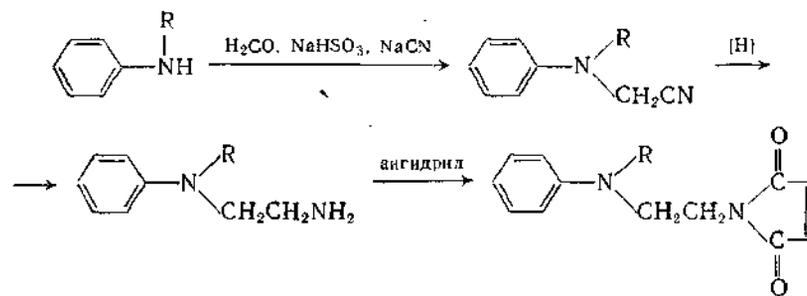
Известны азокрасители, полученные из производных гетероциклических соединений, диазогруппы которых находятся в бензольном кольце, например, из 3-алкил-6-амино-4-оксо-3,4-дигидробензо-1,2,3-триазинов [305], 6-амино-2-окси-4-алкилхинолинов [306] и 2-(6-аминофенил)бензо-1,2,3-триазина [307]. Красители, полученные азосочетанием 5- или 6-бензтриазолилдиазония с нафтолами и анилинами, используются для крашения полиамидов [308].

За исключением металлизующихся красителей из пиразолонов, 2,4-диоксихинолина и других, лишь немногие красители получают непосредственным сочетанием диазосоединений в гетерокольцо. Обычно в качестве дисперсных красителей используют продукты азосочетания в бензольном кольце, аннелированном с гетерокольцом или в соединениях, в которых гетероциклическая система присоединена к алкиленовой группе боковой цепи. Предложены азокрасители из 2-амино-5-нитротиазола и 3-алкокси-*N*-алкилтетрагидрохинолина [309], из 2-амино-6-алкилсульфонилбензтиазолов, а также 5-амино-1,2,4-триадиазолов, и тетрагидрохинолина или

бензоморфолина [310]. Описаны также красители общей формулы (LI) [311]:

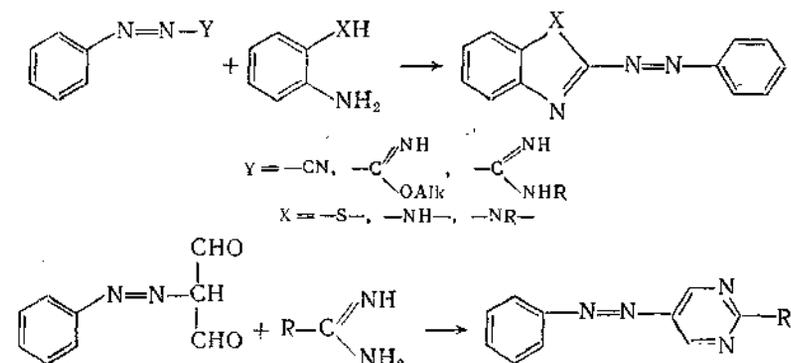


Диазосоединения из триазолов и бензтриазолов были введены в реакцию азосочетания с гетероциклами, содержащими 2-цианометильную группу [312]. Эти диазосоединения были введены также в реакцию с анилинами или тетрагидрохинолинами, содержащими дикарбоксимидные или пирролидиноалкильные группы [313], например соединение (LII). Эти красители обладают хорошими и даже отличными прочностными свойствами на полиэфирных волокнах, однако их сродство к ацетату целлюлозы низкое. Азосоставляющие обычно получают по реакции:



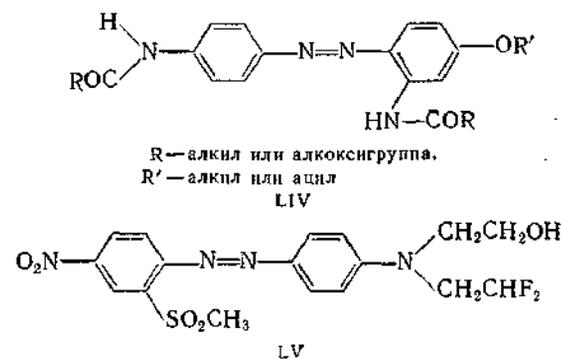
Соединения типа (LIII) также использованы в качестве азосоставляющих [314]. Они получают реакцией соответствующих алкиленазидов с производными ацетиленда. 2-Ациламинотриазолы или 2-ациламинотрифены также способны сочетаться [315].

Для получения красителей, содержащих гетерокольца, были предложены несколько необычных методов синтеза из гомоциклических промежуточных продуктов [316, 317]:



Большое число красителей для новых синтетических волокон получается из гомоциклических диазосоединений. Последние при азосочетании с фенолами дают красители, которые нашли применение для крашения полиолефинов. Для этой цели особенно удобными оказались азосоставляющие, содержащие *трет*-бутильную, гексильную, изооктильную и подобные группы и полифенильные диазосоставляющие [318, 319]. Описаны красители из диазотированных циананилинов и 5- или 8-окси-1-нафтиламинов в качестве азосоставляющих [320].

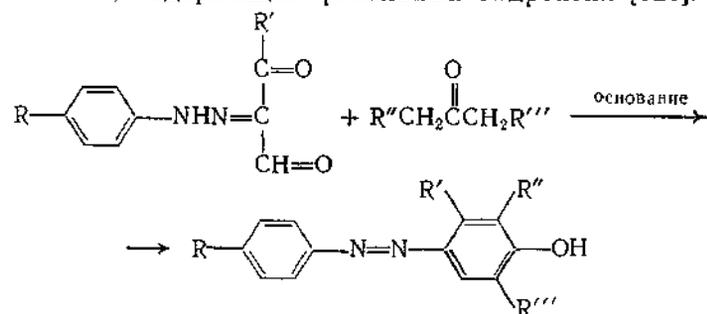
Для крашения ацетата целлюлозы рекомендованы красители желтого цвета [321] структуры (LIV), которые были получены



азосочетанием фенола с последующим алкилированием или ацилированием оксигруппы.

В литературе описано много азокрасителей, в которых в качестве азосоставляющих применены фенолы, обычно содержащие *n*-алкил- или *n*-алкоксигруппы [322]. Используемые при этом

диазосоединения содержат ArCONH— , $\text{ClCH}_2\text{ArCONH—}$, $\text{ClCH}_2\text{CH=CHCONH—}$, $\text{—R}_2\text{NSO}_2\text{NH—}$, $\text{R}_2\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH—}$, $\text{RSO}_2\text{N(R')C}_6\text{H}_4\text{CONH—}$ группы. Реакцией циклизации были получены красители, содержащие фенольный гидроксил [323]:



Азосочетание с аниламидами 3-окси-2-нафтойной кислоты приводит к получению красителей [324, 325], дающих яркие окраски на полиэфирных волокнах при крашении методом термофиксации, хотя их светопрочность, как правило, не очень велика. Описаны красители, содержащие амиды этой кислоты, в которых при атоме азота имеется окси-, алкокси- или ацилоксиалкильная группа [326]. Предложены азокрасители из диазотированных о-цианоэтиланилинов и различных нафтолов [327]. Красители, содержащие алкоки-группу, имеют лучшее сродство, однако лучшую светопрочность имеют красители с ацилокси-группой.

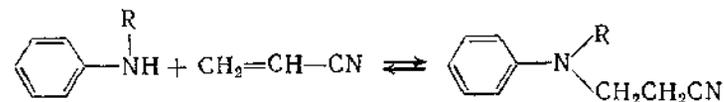
Примерно в 1950 г. химики, работающие в области синтеза ацетатных красителей, впервые оценили роль батохромного и иногда стабилизирующего влияния электроноакцепторных групп, введенных в молекулу диазосоставляющей, и гипсохромное влияние, часто сопровождающееся сильным стабилизирующим эффектом, когда эти группы находятся в составе алкильных заместителей аминогруппы, расположенной в пара-положении к азогруппе. Только несколько таких групп являются действительно новыми.

Весьма детально изучалась возможность использования фтора в обеих составляющих [328]. Однако фтор стоит дорого и методы его введения сложны и иногда опасны. Красный краситель для ацетатного волокна (LV), обладающий отличными прочностными свойствами, хотя и несколько тускловат и имеет коричневатый оттенок, одно время представлял этот класс красителей на рынке.

Была описана необычная стабильность группы $\text{—SO}_2\text{F}$ к горячей водной обработке в красильной ванне [329].

Одновременное использование при азосочетании составляющих, содержащих *N*-цианоалкильную и алкильную (или оксиалкильную) группы и разнообразные электроноакцепторные заместители — сульфамойл, нитрил, арилсульфонил, нитро-, карбалкоксигруппы и атомы галогена — приводит к красителям с хорошей красящей спо-

собностью и высокими прочностными показателями выкрасок на ацетатных и полиэфирных волокнах [330]. Красители яркого цвета с повышенной светопрочностью получаются из названных выше диазосоединений и азосоставляющих, в которых оба алкильных заместителя при атоме азота содержат цианогруппы [331]. Синтез этих азосоставляющих часто вызывает затруднения. Наиболее приемлемым способом является следующий:

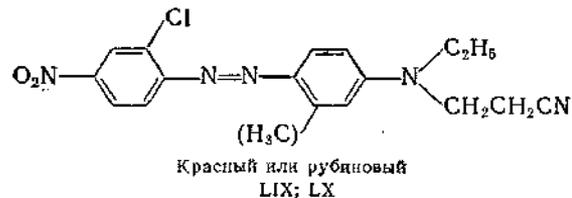


Если R— водород, алкильная, оксиэтильная, 2,3-диоксипропиловая или алкоксиалкильная группы, то реакция протекает легко. Если же алкильная группа замещена электроотрицательными группами, например галогеном или цианогруппой, то присоединение акрилонитрила идет с трудом и равновесие реакции сдвигается влево.

В большинстве используемых диазосоединений заместители находятся в орто- и пара-положениях к диазогруппе, однако применяется также ряд диазосоединений, в которых электроотрицательные группы находятся в мета-положении [331, 332]. Как указывается, из 2-циано-5-хлоранилина получают красители, обладающие одинаковой светопрочностью как на полиамидных, так и на ацетатных волокнах, в то время как из 2,5-дихлор-4-метилсульфониланилина образуются яркие красители для полиэфирных и полиацетатных волокон. Было установлено, что для одновременного улучшения светопрочности и стойкости к сублимации на полиэфирных волокнах необходимо ввести к атому азота азосоставляющей две цианоэтильные группы. Этот же эффект можно достичь введением атома хлора в орто-положение к группе $\text{—NHCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ [333].

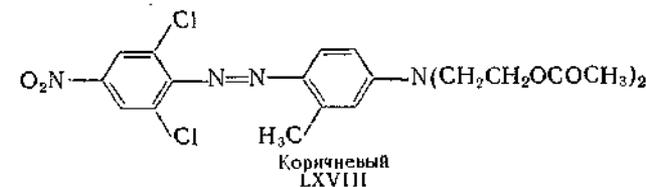
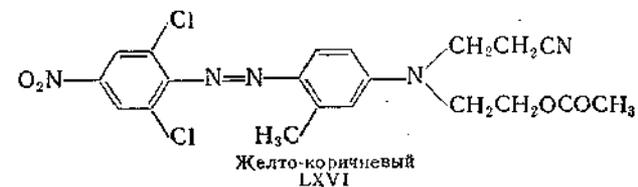
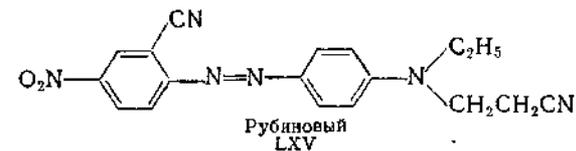
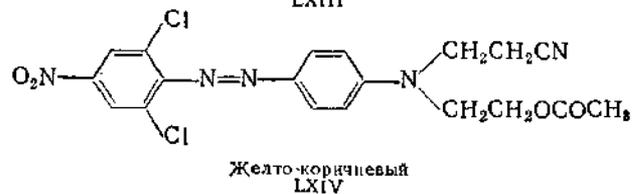
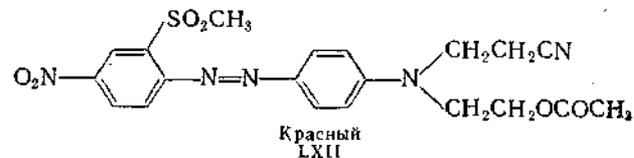
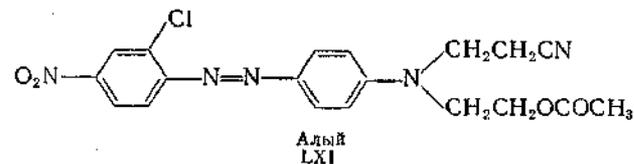
Появление полиэфиров привело к увеличению спроса на ряд уже давно известных и простых красителей, которые по той или иной причине не находили широкого применения для крашения ацетатов целлюлозы; некоторые из них представлены ниже (LVI—LX):





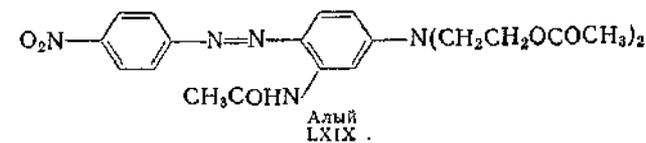
Недавно появилось несколько патентов, относящихся к красителям близкого строения [334].

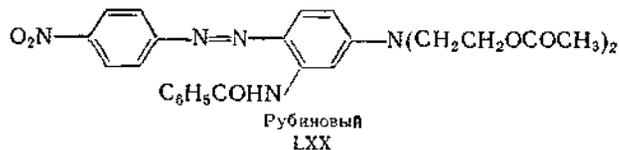
Еще в 1935 г. было показано, что замена в азосоставляющей оксиалкильной или алкильной группы *N*-ацилоксиалкильной группой в положении 4 улучшает светопрочность [335]. Этот принцип использован при получении красителей для полиэфиров, представители которых нашли практическое применение (LXI) — (LXVIII). Развитием этого принципа является реакция соединений, содержащих *N*-β-оксиэтильные группы, с изоцианатами, приводящая к соответствующим уретанам [336], которые затем сочетаются с гомоциклическими и гетероциклическими диазосоединениями. Большинство этих превращений по оксигруппе может быть проведено как предварительно при получении азосоставляющей, так и потом с готовым азокрасителем:



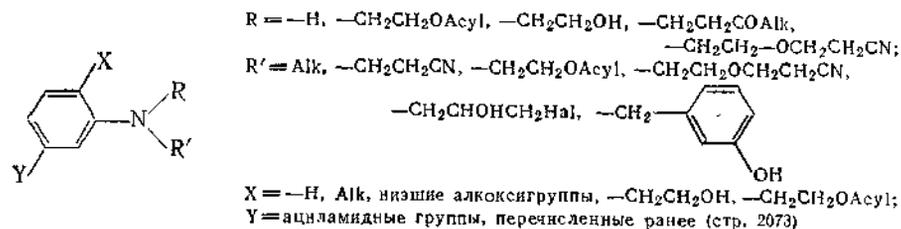
Некоторые из приведенных выше красителей нашли применение для крашения триацетата целлюлозы методом термофиксации и отделки методом прессования [336]. Другая группа красителей, содержит в качестве заместителей мета-расположенную к $\text{—N} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix}$

ациламидную группу: NHCHO , NHCOAlk (или замещенный алкыл), NHCOAr , NHCOOAlk , NHCONH_2 , NHSO_2Alk (или Ar). Эти группы углубляют окраску по сравнению с водородом, хлором, алкильными, оксиалкильными и другими группами. Их использование в азосоставляющей, содержащей при атоме азота заместители $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ или $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{OAcyl}$ оказывается особенно удобным [336а, 337]:

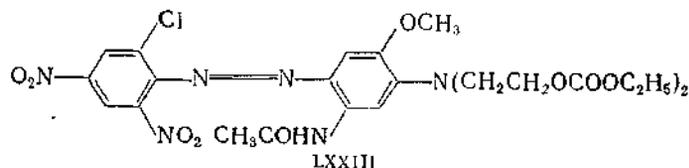
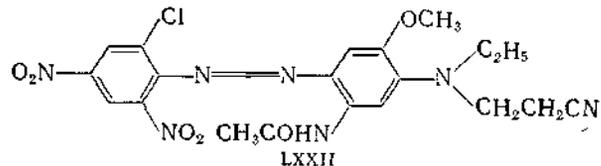
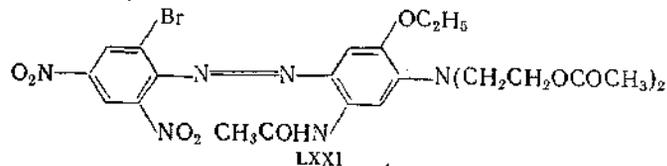




Эти красители обладают хорошими и отличными красящими свойствами на полиэфирах. Наличие трех электрооакценторных групп в положении 2, 4 и 6 диазосоставляющей приводит к еще большему углублению цвета — даже до зеленовато-синего. Особый интерес представляют красители, полученные из диазотированного 2,4-динитро-6-галогенанилина и азосоставляющих, приведенных ниже [338]:



Типичными примерами таких красителей являются соединения (LXXI) — (LXXIII):



Они дают тусклые синие тона средней светопрочности, но так как преимущественно используются для получения темных окрасок — темно-синей или черной, то указанные недостатки мало заметны. Они особенно удобны при крашении методом термофикса-

ции и отделки методом прессования, имеют отличную выбираемость и хорошую стойкость к сублимации. Эти красители не изменяют своих оттенков под влиянием полимеров и катализаторов, используемых при отделке тканей.

В качестве диазосоставляющей в реакции азосочетания с приведенными выше азосоставляющими был использован 2,4-динитро-6-метоксианилин [339]. В одной из азосоставляющих *N*-алкиленовая группа содержит остатки COOR или OCOR.

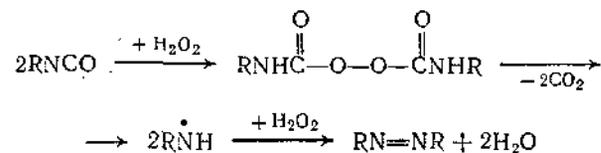
Значительное внимание было уделено применению продуктов азосочетания диазотированных 2-циано-4-нитро-6-галогенанилинов [340] и ациламидов. Полученные красители дают выкраски от фиолетового цвета до синего на гидрофобных волокнах. Из 2,4-динитро-6-цианоанилина как диазосоставляющей были получены красители синего и синеваато-зеленого цвета [341]. Описано получение красителей из гомоциклических и гетероциклических диазосоединений, в которых атом водорода ациламидной группы азосоставляющей замещен алкильной группой [342]. Предложены красители, в которых ациламидной группой является группа $-NHSO_2Alk$ или красители, в которых один из *N*-алкильных заместителей азосоставляющей содержит эту группировку [343]. Синтезированы и изучены также красители, которые содержат различные ациламидные, цианоалкильные или ацетоксиалкильные группы. Одна из новых групп красителей отличается тем, что получена из диазотированных 4-нитро-2-алкилсульфиниланилинов [344]. В другой — в качестве диазосоставляющей используются 4-нитро-2-карбалкокксианилины, а одна из азосоставляющих содержит также при *N*-алкильной карбалкоксигруппу [345]. Рекомендованы красители, полученные из эфиров 3-галоген-5-нитроантраниловой кислоты [346]. Другие красители отличаются тем, что по крайней мере в одной из составляющих *N*-алкильная группа содержит остаток $-CH_2CH_2COOAlk$ [347]. Гомо- и гетероциклические диазосоединения были введены в реакцию с $C_6H_5N(CH_2CH_2CN)$ (алкилен- $O-Alk$) и его производными [348].

Среди других диазосоставляющих, содержащих электроотрицательные группы, следует отметить 2,4-дицианоанилины и их производные [349], анилины с карбалкоксигруппами [350] или 2-алкилсульфиниланилины с атомами галогена, или нитрогруппами в 4,6-положениях [351].

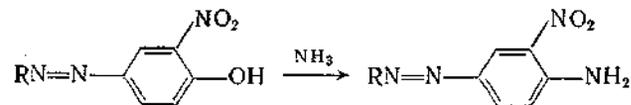
Большое внимание уделялось и природе азосоставляющей. Были предложены 3-диалкиламинобензонитрилы или азосоставляющие, содержащие в мета-положении к диалкиламиногруппе RSO_2NH- группу [352]. Другие красители отличаются характером алкильных заместителей при атоме азота азосоставляющей. В соединении общей формулы C_6H_5NRR' , в котором бензольное кольцо может содержать и другие заместители, одна из групп при атоме азота R может быть алкилен- $NH-COAlk$ и т. п.

[353]. —алкилен—COAlk [345]. —алкилен—C≡C—Alk [355]. —CH₂CH(COAlk или Ar)CH₂CN [356]. —алкилен—NH₂SO₂N(Alk)₂ [357]. —алкилен—SO₂—Ar [358]. —алкилен—SO₂CH=CH₂ [359]. —CH₂CH(OH)Ar [360]. —CH(CH₂NO₂)Ar [361]. —алкилен—COO—алкилен—CN [362]. —алкилен—OOCRCOOAlk, где R = H или Alk [363]. —алкилен—OOC—алкилен—SO₂Alk (или Ar) [364]. —алкилен—OOCCH₂O (или S)Ar (или Alk) [365]. Атомы кремния были введены в *N*-алкильный остаток [366]. Заместитель R может быть —алкилен—OAlk, R' —алкиленCOOAlk [367] или, если R' = —алкиленCOOAlk, то R —алкилен—OOC—Alk (или Ar) [368]. Азосоставляющие могут быть получены реакцией ArNHAlk с 2—10 моль окиси этилена [369]. Иногда вводят в реакцию азосочетания незамещенные амины и затем аминогруппу превращают в производное уретана или в другие [370]. Описаны также красители, полученные из азосоставляющих, содержащих β-хлорэтильную, β,γ-дигалогенпропильную, γ-хлор-β-оксипропильную, эпоксиалкильную и другие группы [371].

Предложено несколько новых методов синтеза азокрасителей. Например, нагревание нитробензола с едким натром и метанолом приводит к азобензолу [372]. Обработка изоцианатов перекисями дает азокрасители [373], возможно, по пути, указанному ниже:



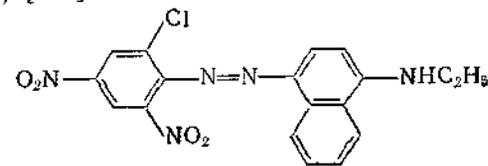
Сообщалось о замене в некоторых красителях гидроксила аминогруппой [374]:



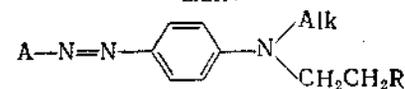
При обработке 2-нитродифениламина цинком и щелочью образуется 2,2'-дианилиноазобензол [375].

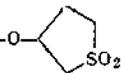
Диазосоединения из *o*-нитроанилинов были введены в реакцию с индандионом [376]. Красители (LXXIV) дают ярко-синие выкраски, однако имеют плохую светопрочность на полиэфирах [377]. Они используются в смесях для получения черного цвета, значительно удешевляя при этом процесс крашения. В качестве азосоставляющих применяются 2-нафтиламины, содержащие алкил (или арил)сульфонильные группы [378].

Были предложены азокрасители, в которых хотя бы в одной из составляющих *N*-алкильная группа содержит гетерокольцо, например (LXXV) [379]:

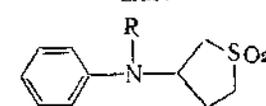


LXXIV



A — гетеро- или гомоциклическое кольцо; R = SO₂—Alk или —O——SO₂

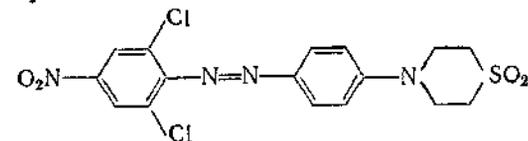
LXXV



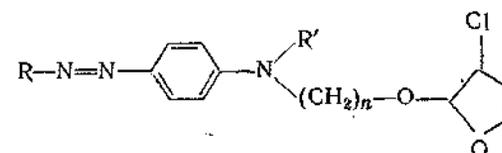
LXXVI

При взаимодействии бутадиена с двуокисью серы образуется сульфолен, который присоединяется к оксиалкильной группе азосоставляющей в положение 3 (LXXV) [380]. Сульфолановое кольцо может быть также присоединено и к атому азота (LXXVI) [381] или атом азота и SO₂-группа могут входить в состав одного гетероцикла [382]. Краситель (LXXVII) имеет отличные красящие свойства. Азосоставляющая этого красителя может быть получена реакцией 1 моль дивинилсульфона с анилином; однако использование этого токсического промежуточного продукта можно избежать, применяя более дешевый бис(β-оксиэтил)сульфон.

Упомянуты красители с кислородсодержащими циклами (LXXVIII) [383]:

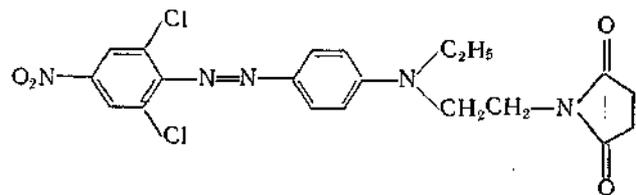


LXXVII

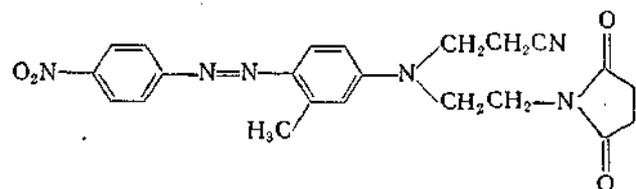


LXXVIII

Остаток хлортетрагидрофурана может быть введен реакцией оксигруппы с 2,3-дихлортетрагидрофураном. Известны также красители, например, такие, как соединение (LXXVIII), в котором остаток фурана может быть заменен пирролидиновым или дикарбоксимидным радикалами [384]. Пирролидиновый остаток образуется реакцией γ -бутиролактона с ω -аминоалкильной группой, в то время как дикарбоксимидное производное получается при обработке того же амина соответствующим ангидридом. Примерами этих красителей могут служить (LXXIX) и (LXXX):



Оранжевый
LXXIX

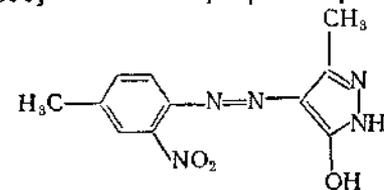


Оранжевый
LXXX

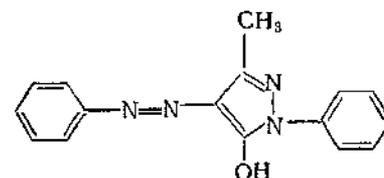
Кольцо 1,2,3-триазола также было присоединено к *N*-алкильной группе красителя [385].

Одна из наиболее часто используемых азосоставляющих, как в химии азокрасителей, так и в химии дисперсных красителей — пиразолон и его производные. Соединение (LXXXI) является красителем желтого цвета и используется для крашения полиэфигов [386], оно также обеспечивает прочное крашение ацетата целлюлозы. Предложено большое число красителей из различных азосоставляющих производных пиразолона и арилдазосоединений. Последние должны содержать нитрогруппу в *o*-положении. В соединениях общей формулы (LXXXII) кольца А или Б могут содержать группы $-\text{SCN}$ [387], $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ и $-\text{SO}_2\text{NR}_2$ [388] или $-\text{SO}_3\text{R}$, а кольцо А может быть заменено остатком $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$

[389]. В кольце Б может находиться в качестве заместителя группа $-\text{NHSO}_2\text{N}(\text{Alk})_2$ [390] или атом фтора в орто-положении к связи



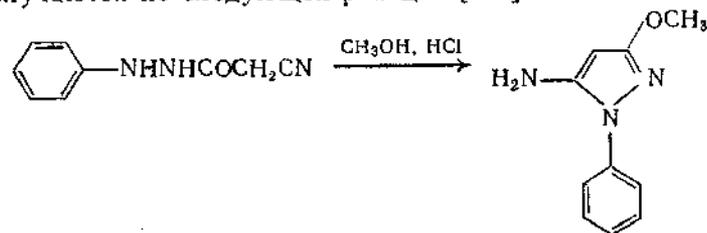
LXXXI



LXXXII

$\text{C}-\text{N}$ [391]. Метильная группа в положении 3 пиразолона может быть заменена арильной, карбалкоксильной, карбоксиамидной и др. Был получен краситель со специфическими свойствами — 1-(*o*-хлорфенил)-3-метил-4-(2,4-дихлор-6-метилфенилазо)-5-пиразолон [392]. Значительное внимание уделено красителям, содержащим в положении 3 молекулы пиразолона группы COOR или $\text{CON}(\text{R})\text{R}'$ [393]. При их синтезе использованы диазосоединения как из гетероциклических, так и гомоциклических аминов. Описаны красители, в которых при атоме азота пиразолонового кольца имеется замещенное триазиновое кольцо [394], группа $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{Ar}$ [395], 3-сульфановое кольцо [396], группы $-\text{SO}_2\text{N}(\text{Alk})_2$ [397], $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOAr}$ [398] или $-\text{SO}_2\text{Ar}$ [399]. Разновидностью этих красителей является группа, в которой диазосоставляющая содержит заместители COOR или CONR_2 .

Азокрасители, полученные из солей арилдазона и 5-амино-3-алкил(арил)-1-алкил(арил)пиразолов, окрашивают полиэфирные волокна в цвета от желтого до алого [401]. Известны аналогичные красители, содержащие в положении 3 [402] алкоксильную группу. Интересные промежуточные продукты, необходимые для их синтеза, получают по следующей реакции [403]:

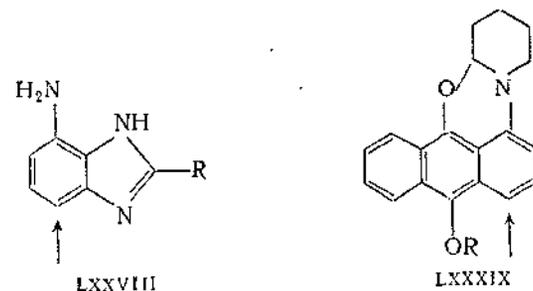
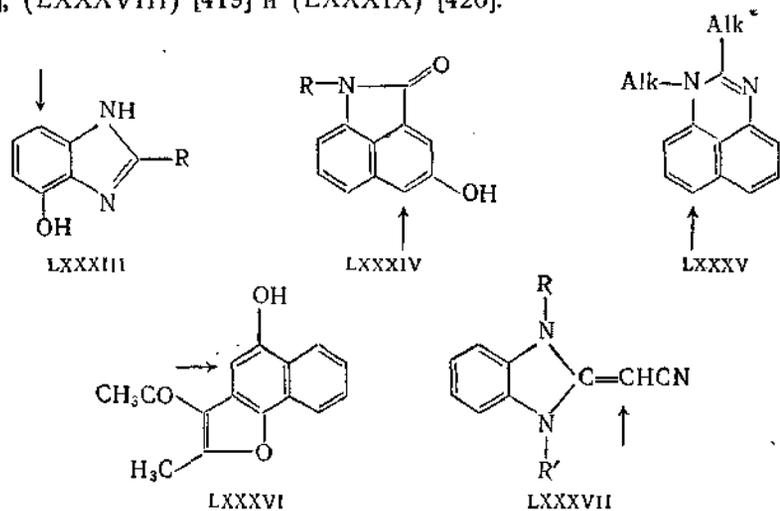


Диазосоединения, содержащие циано- и оксиалкилсульфамонильные группы, были введены в реакцию сочетания с 1,2-дизамещенными индолами [404]. Из этих азосоставляющих получены также красители с солями трихлорфенилдиазония [405]. Рекомендованы фторсодержащие диазосоединения и красители на их основе с 2,6-диаминопиридином и 2,6-диокси-3-циано-4-метилпиридином [407]. Последняя азосоставляющая получается реакцией этиловых эфиров цианоуксусной и ацетоуксусной кислот с аммиаком [408].

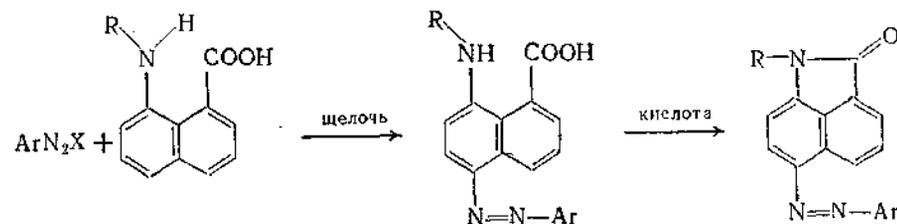
Обработка diketеном *o*-аминотиофенола приводит к 4-метил-6,7-бензо-1-тиа-5-аза-4,6-циклогептадиен-2-ону, из которого получают красители от желтого до оранжевого цветов [409]. Азосочетание солей диазония, содержащих нитро-, карбамонильную, карбалкоксигруппы или атом хлора, с 1,2-диарил-3,5-диоксопирозолидином приводит к красителям желтого цвета, которые оказались исключительно хорошими в комбинации с синими антрахиноновыми красителями [410].

Хотя красители, полученные из хлор- или алкокси-5-сульфамониланилинов и оксипиримидинов, предназначены для «басазольного» крашения, они могут быть также использованы и в качестве дисперсных красителей [411]. Описаны красители из гомоциклических диазосоединений и 2,6-диоксипиримидинов для ацетатов целлюлозы [412]. Соли арилдиазония при азосочетании с оксикумаринами образуют красители желтого цвета для полиэфиров [413].

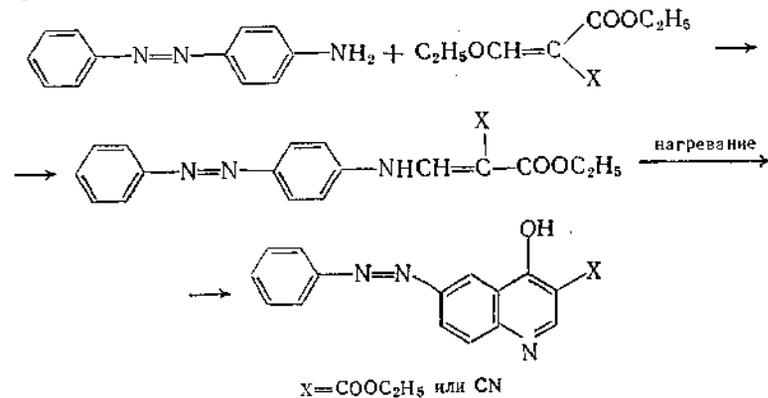
Некоторые азосоставляющие могут сочетаться не только по гетерокольцу. Примерами могут служить соединения (LXXXIII) [414], (LXXXIV) [415], (LXXXV) [416], (LXXXVI) [417], (LXXXVII) [418], (LXXXVIII) [419] и (LXXXIX) [420]:



Близкие по строению красители получены следующим путем [421]:



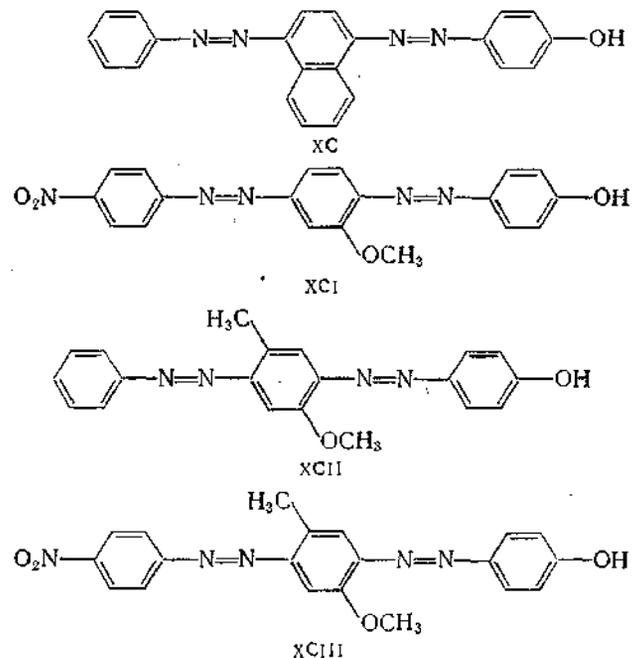
Аминоазобензол и его производные вводились в реакцию с этиловым эфиром этоксиметилмалоновой или этоксиметилцианоуксусной кислоты, при этом получались арилазохинолиновые красители [422]:



ДИАЗОКРАСИТЕЛИ

Эта немногочисленная среди дисперсных красителей группа имеет большое значение вследствие возможности их применения в процессах крашения, протекающих в более жестких условиях.

Некоторые красители этой группы, изображены ниже (XC) — (XCIII):



Они окрашивают полиэфирные волокна в желтый и оранжевый цвета [423]. Кроме указанных заместителей в остатке аминоазобензола могут содержаться ацетамидная [424], окси- [425], цианалкоксигруппа [426], а также алкоксилалкилкарбонильная [427], сульфоилалкильная или арилсульфонильная группы и этерифицированная сульфогруппа [428].

В реакцию азосочетания с фенолами и нафтолами, содержащими карбоксильные группы, было введено большое число диазотированных аминоазобензолов. Некоторые из них имеют сродство к полипропиленовому волокну [429].

Смеси дисазокрасителей [430] и красителей с орто-расположенной к азогруппе алкоксильной группой обладают лучшим сродством [431], чем ранее использовавшиеся.

Другие аминоазосоединения были введены в реакцию азосочетания с амидами салициловой кислоты [432], α - или β -нафтолами, содержащими сульфоамидные группы, в частности в положениях 6 и 7 [433]. В качестве красителей для полиолефиновых волокон рекомендованы продукты азосочетания 4-амино-2-карбоксиязобензола с фенолами, содержащими в кольце алкильные группы [434]. Получены продукты азосочетания *o*-нитроаминоазобензолов с нафтолами, нафтолкарбоксамидами, соединениями с активной ме-

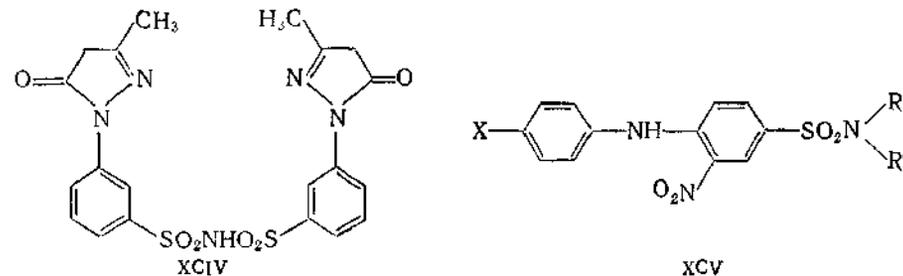
тиленовой группой, нафтиламинами и др. [435]. В качестве диазосоединений использованы 4-(*n*-формилфенилазо)анилины [436]. Аминоазобензолы были введены в реакцию азосочетания с диалкиланилинами, у которых в конце одной из алкильных групп находится дикарбоксимидный или пирролидиноновый остаток [437]. Были предложены и другие дисазокрасители, содержащие в качестве азосоставляющей замещенные анилины [438].

Красители из аминоазобензолов и гетероциклических азосоставляющих рекомендуются, главным образом, для крашения полиэфигов. Указывают на применение пиразолонов с карбоксимидной группировкой в положении 3 [439] или с сульфоамидарильной группой у атома азота в положении 1 [440]. В качестве азосоставляющих применяют также производные барбитуровой кислоты [441], 4-оксихинолона [442] и замещенные индола [443]. Указывается, что красители, содержащие гетероциклические азосоставляющие, обладают сродством к полиолефинам [444].

Биспиразолоны, полученные из 4,4'-дигидразинобензофенонов или 4,4'-дигидразинодифенилсульфонов, вводились в реакцию азосочетания с диазинсоединениями из аминсульфонамидов и аминарилсульфонов [445]. Дисазокрасители предложено получать сочетанием диазосоединений с 1-(аминофенил)-пиразолонами с последующим диазотированием образующихся красителей и повторным их сочетанием с фенолами [446].

Бис(4-аминофенил)мочевина (или тиомочевина) были введены в реакцию с фенолами, сочетающимися в орто-положении [447].

Красители для полиамидов с различными свойствами получены из диазотированных анилинов, содержащих арилсульфонильные группы или остатки эфиров арилсульфокислот, и азосоставляющих типа (XCIV) [448]



Азосочетанием 3-аминоазобензола с 5-пиразолонами получены красители для полиэфирных волокон [449]. Предложены красители из эфиров эритрита с *m*-аминобензойной кислотой и соединений с активными метиленовыми группами [450]. 4-(Аминофенилазо)бензодиксаны были использованы в реакции азосочетания с фенолами [451].

Для крашения полипропилена предложены клатратные соединения из n -[n -(фенилазо)-фенилазо]фенолов и тиомочевины [452].

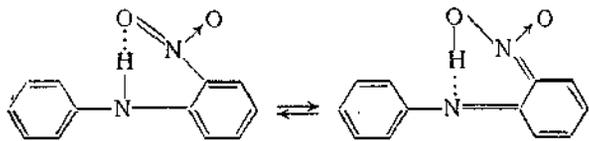
Для крашения полиолефинов рекомендованы также трисазо-красители, в которых 4-положение арильных концевых групп занято окси- или аминогруппами [453].

НИТРОДИФЕНИЛАМИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Эти красители желтого цвета с довольно плохой красящей способностью, находят применение вследствие отличной светостойкости и простоты методов получения. Они представляют собой производные *o*-нитродифениламина. Хотя ранее нашли техническое применение красители и с другими заместителями в орто-положении, например оксигруппой, алкильной и другими, в настоящее время наибольший интерес представляют соединения общей формулы (XCV).

Для крашения полиэфиров преимущественно используются красители, в которых $X = H$, $R = H$; $R' = C_6H_5$ или $X = OC_2H_5$, R и $R' = CH_3$. Для крашения эфиров целлюлозы $X = OC_2H_5$, R и $R' = H$, или X , R и $R' = H$ [454].

В работах [455] обсуждаются способы синтеза, светостойкость, спектральные характеристики и зависимость этих свойств от строения красителей. Предполагается, что их исключительно высокая светостойкость обязана стабилизации орто-хиноидной формы молекулы нитроамина.



Для химиков, работающих в промышленности, интересна одна из более ранних работ [456], в которой рассматривается связь строения большого числа дифениламинных красителей с положением их максимумов поглощения, мольной экстинкцией и другими свойствами на различных видах волокон. Отмечается низкая чувствительность человеческого глаза в этой области спектра и сравнивается выцветание под действием искусственного и солнечного света. Рассмотрены и другие вопросы, в частности влияние конфигурации на свойства красителей [457].

Общим методом их получения является реакция ароматического амина с *o*-галогеннитробензолом в инертном растворителе.

например хлорбензоле. Использование относительно малореакционноспособных аминов в таких растворителях, как диметилформамид, часто приводит к замене атома галогена диметиламиногруппой. Применение в этой реакции водных растворов эмульгаторов для снижения агломерации приводит к получению легко фильтрующихся кристаллических осадков [458].

Из большого числа заместителей особого внимания заслуживает сульфонамидная группа. Найдено, что если R и R' представляют морфолиновое кольцо [459] или $R = Ar$, а $R' = CH_2CH_2OH$ [460], то красители обладают повышенной стойкостью к мокрым обработкам. Предложен краситель для ацетата целлюлозы, в котором $R = H$ и $R' = C_6H_4SO_3H$ [461]. В других красителях $R = H$ или Alk и $R' = (CH_2)_n - CN$ [462] или разветвленная бутильная группа [463].

Обращено также внимание на кольцо, не содержащее нитрогруппы. Добавление еще одного арильного кольца приводит к увеличению красящей способности и к bathochromному сдвигу [464]. Предположение об обязательной канцерогенности многих аминобифенилов может помешать появлению этих красителей на рынке. Описан синтез красителей с алкилфеноксигруппами в пара-положении к $>NH$ [465] и применение группы $-O(CH_2CH_2O)_nAlk$ [466]. Разработаны синтезы красителей с карбоксильной или карбалкоксильной группой в этом кольце [467] или в сульфонамидоарильной группе [468].

Описаны красители, в которых группа $-SO_2N(R)R'$ заменена $-SO_2Ar$ [469] (или $-SO_2CH=CH_2$) [470]. Сульфонамидная группа была замещена трифторметильной [471], ацильной [472] или фосфорильной [473]. Красители, особенно пригодные для крашения полиамидов, содержат группу $-COCHClAlk$ [474]. Получены красители, содержащие 2-нитроариламинные остатки, связанные CH_2 -группой через атомы азота аминогруппы [475].

Производные дифениламина, содержащие дополнительные хромофорные системы — азонитродифениламины синтезированы из 4-хлор-3-нитробензосульфонамида и аминаозопроизводного [476] или, наоборот, из ариламинов и 4-хлор-3-нитроазобензолов [477]. Реакция эфира (или нитрила) 4-хлор-3-нитробензилдицианоуксусной кислоты с ариламинами приводит к получению красителей, дающих яркие окраски на нейлоне и ацетате целлюлозы [478].

Близкие по строению 4-нитроакридоны были предложены для крашения полипропилена [479], отдельные представители этой группы, содержащие β -хлорэтильный остаток, используются для крашения нейлона [480]. Замещение пара-положения к нитрогруппе остатком $-SR$ (где R -алкил, арил- или гетероцикл) позволяет получить красители, преимущественно пригодные для крашения полиэфирных волокон [481].

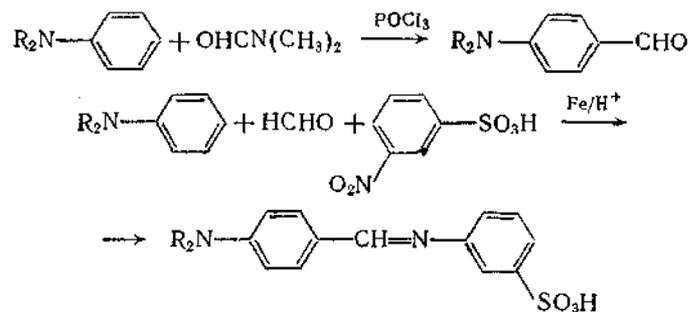
МЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Метиновые или стирильные красители характеризуются более высокой яркостью и светопрочностью на ацетате целлюлозы и полиэфирах. Их спектральные характеристики ограничены зелено-вато-желтым цветом, они легко гидролизуются в присутствии щелочей.

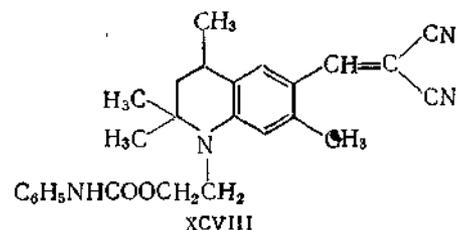
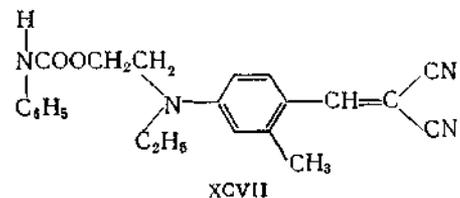
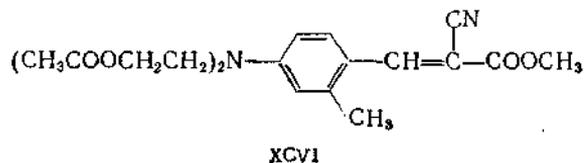
Наиболее часто используются красители, которые получают реакцией ароматического альдегида, содержащего в пара-поло-

жении группу $\text{—N} \begin{matrix} \text{R}' \\ \text{R} \end{matrix}$, с производными цианоуксусной кислоты.

Альдегиды могут быть получены реакцией Вильсмайера или выделены из основания Шиффа [482]:



Наличие алкильной или алкоксильной группы в орто-положении к формильной увеличивает красящую способность, так же как использование β -ацилоксигруппы в одном из заместителей R при атоме азота. Красители, полученные из малонитрила, имеют большую красящую способность, чем красители из цианоуксусных эфиров. Введение таких групп как ClAlk—COO— [483] или Ar—NHCOO— [483] увеличивает стабильность красителей к гидролизу. Из новых красителей этого класса наиболее интересными являются (XCVI) [482], (XCVII) [484] и (XCVIII) [485]. Благодаря устойчивости к гидролизу и сублимации красители (XCVII) и (XCVIII) применяют особенно часто для крашения полиэфиров:



Получены различные производные этих соединений. В (XCVII) *N*-этильная группа была заменена арильной, а орто-расположенная метильная группа — алкоксильной [485]. Было изучено влияние замены группы $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOO—}$ в соединениях (XCVII) и (XCVIII) дикарбоксиимидной (сукцинимидной, фталымидной и др.) [486].

Рекомендовано использовать в качестве альдегидной компоненты 4-диалкиламино-1-нафтаальдегиды [487]. Описаны красители, в которых один или оба заместителя при атоме азота содержат группы RCOO— (R = арил или гетероциклический остаток) [488] и

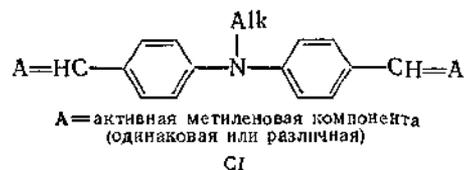
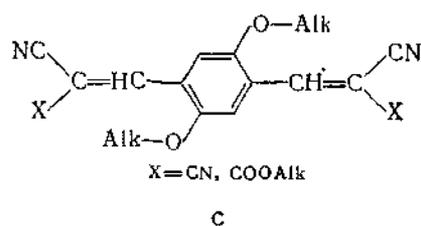
$\text{RSO}_2\text{N} \begin{matrix} \text{R}' \\ \text{R} \end{matrix}$, где R = алкил или арил, R' = H или алкил [489].

В только что упомянутых дикарбоксиимидных остатках одна из карбонильных групп может быть заменена группой SO_2 [490].

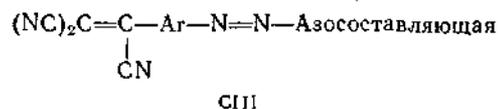
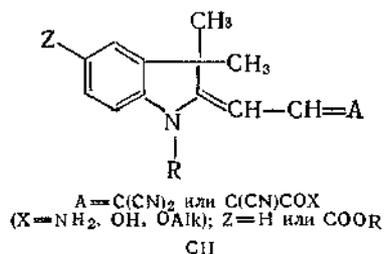
Отмечается, что повышенная красящая способность и стойкость к сублимации наблюдается и у красителей, в которых в качестве метиленовой компоненты использовался β -цианоэтиловый эфир цианоуксусной кислоты [491]. Это соединение получается перэтерификацией с более простыми алкиловыми эфирами [492].

Описаны красители, в которых арильный остаток и группа >C(CN)_2 разделены несколькими виниленовыми группами, иногда замещенными группой CN [493]. Предложены продукты реакции известных и доступных альдегидов с 1,2-дифенил-3,5-диоксопиразолидином [494]. Получены соединения общей формулы (XCIX) [495]. Рекомендованы красители, которые содержат две стирильные группы (C), (Cl) [496, 497]. Указывается, что красители (C) окрашивают полиэфирные волокна, не затрагивая

шерсть, а красители (CI) обладают повышенной светостойкостью:



Значительный интерес представляют красители следующего строения (CII) [498]:



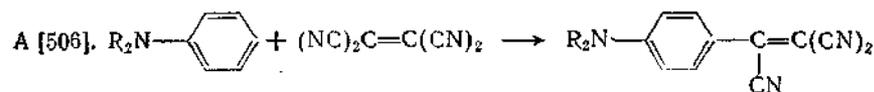
Группа =CH—CH= также может содержать заместители CN, COOH, COOR и др. Эти красители используются, главным образом, для крашения полиамидов и полиэфиров. Для их приготовления удобны следующие способы: 1) взаимодействие альдегида с активной метиленовой компонентой без растворителя [499] и 2) реакция Ag—NH—Alk с 4-хлор-3-нитростирильным производным [500].

Использование впервые описанных еще в 1897 г. [501] оксаноловых красителей, в частности, производного пиразолона (III), для крашения полиэфиров оказалось очень удачным [502]. Они легко получаются из 2 моль пиразолона и конденсирующих аген-

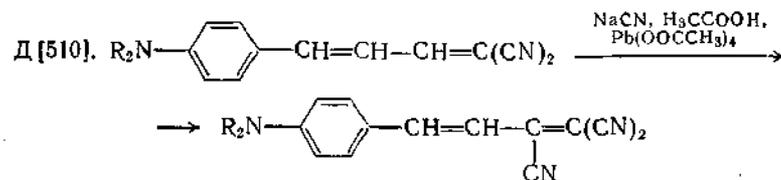
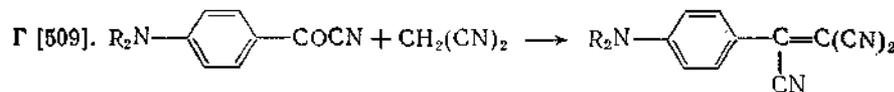
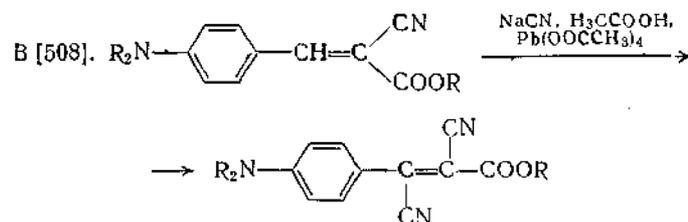
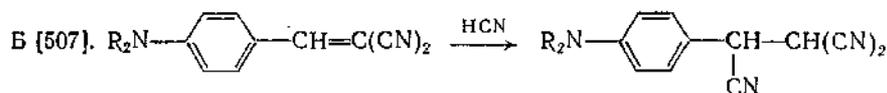
тов, поставляющих СН-группу, таких, как HCONH₂, HC(OC₂H₅)₃ и др.

Для получения несимметричных красителей [503] используют 4-формилпиразолон, полученный заранее [504] или in situ [505], и другое производное пиразолона или иную метиленовую компоненту.

Одна из химических школ вела интенсивные исследования реакций, приводящих к красителям, содержащим трициановинильную группу, от оранжевого до синего цвета. Большинство этих красителей обладает высокой красящей способностью, более ярки и глубже окрашены, чем незамещенные красители. Их синтез, как видно из приведенной ниже схемы, можно осуществить несколькими путями (А—Д):

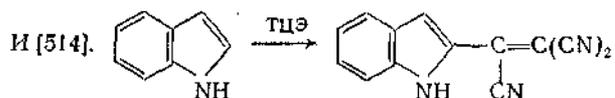
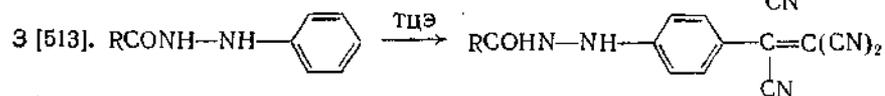
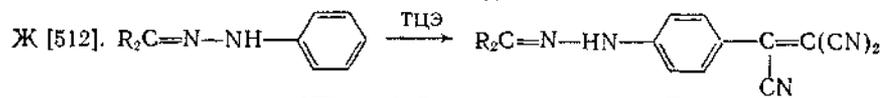
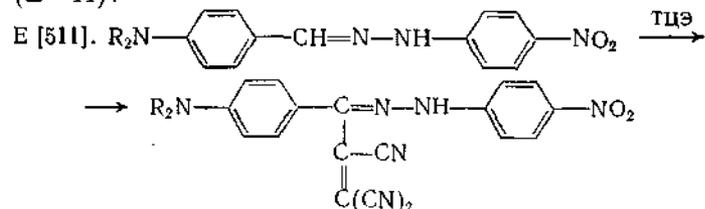


↑101



Красители, полученные последним способом, дают выкраски с высокой гидролитической стойкостью на полиакриловых волокнах синего цвета, а на полиэфирных — фиолетового. Ниже приведены

другие реакции, протекающие с участием тетрацианоэтилена (ТЦЭ) (E—II):

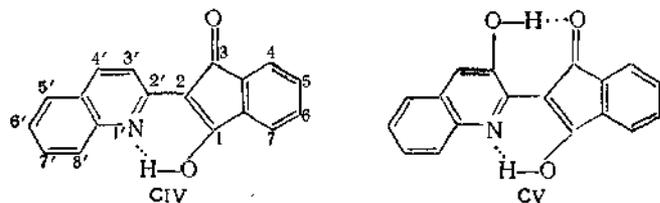


Краситель, полученный в последней реакции, особенно ценен для крашения полипропилена.

Известны красители типа (СIII), содержащие как метиновые, так и азогруппировки [515].

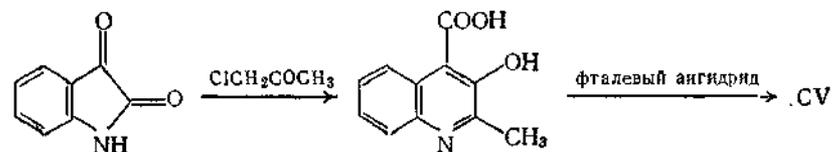
ХИНОФТАЛОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Хинолиновый желтый является одним из наиболее старых красителей для натуральных волокон, несмотря на то, что его светопрочность не так хороша. Этот недостаток был исправлен введением в положение 3' оксигруппы. Красители, не содержащие сульфогруппы, окрашивают полиэфирные волокна в желтый цвет и обладают отличной светопрочностью и выбираемостью, хотя стойкость к сублимации является лишь удовлетворительной. Недавно появившийся обзор по химии этих красителей [516] дает полный анализ методов синтеза и их строения. В нем обсуждаются ошибки, допущенные ранее при установлении строения некоторых соединений и предлагается простая полярная структура. Сам хинофталон (CIV) и краситель (CV), использующийся в практике, показаны ниже:



Соединение, не содержащее оксигруппу, обладает низкой прочностью к свету. Резкое повышение прочности при введении в положение 3' оксигруппы (CV), вероятно, связано со стабилизацией молекулы внутримолекулярной водородной связью между кислородными атомами в положениях 3 и 3'.

Хинофталоны легко получают реакцией производных хинальдина с ангидридами ароматических о-дикарбоновых кислот. Хинофталон, содержащий в положении 3' оксигруппу, получается, как показано ниже:



Декарбоксилирование соответствующей кислоты проводится на последней стадии [517, 518].

Применение 3(или 4)-нитрофталового ангидрида приводит к 4(или 5)-нитропроизводному, которое после восстановления дает соответствующий амин [519]. Последний после обработки алкилирующими агентами, такими, как эпихлоргидрин, образует β-оксиг-хлорпропиламинопроизводное [520]. Реакция хинальдинов с пиромеллитовым диангидридом приводит к красителям, содержащим две карбоксильные группы [521], в то время как тримеллитовый ангидрид — к 5-карбоксихинофталонам [522]. Эти карбоновые кислоты могут быть превращены обычными методами в соответствующие эфиры, амиды и т. д.

Предложено несколько методов получения хинофталонов, содержащих галоген. Как указывают, галогенирование 3'-оксихинофталона в инертном растворителе позволяет получить красители с улучшенными прочностными характеристиками [523]. Бромирование в процессе сплавления обоих реагентов приводит к получению 3'-окси-4'-бромхинофталона [524]. Хинальдины, пикколины и аналогичные вещества были введены в реакцию с галогенированными фталевыми ангидридами [525].

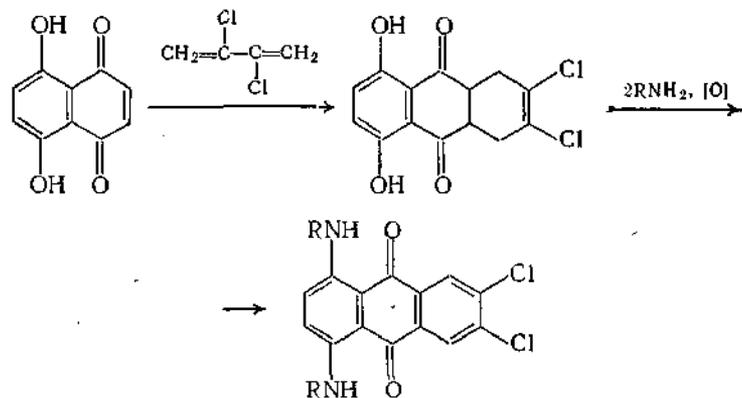
НАФТОХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Нафтазарин (5,8-диокси-1,4-нафтохинон) был открыт в 1861 г. и это соединение так же, как и многие из его производных, нашли разнообразное применение в качестве красящих веществ. Интересно отметить, что хотя nylon был получен еще в 1930 г., применение этого давно известного красителя для крашения старейшего из истинно синтетических волокон в черный цвет началось лишь совсем недавно [526].

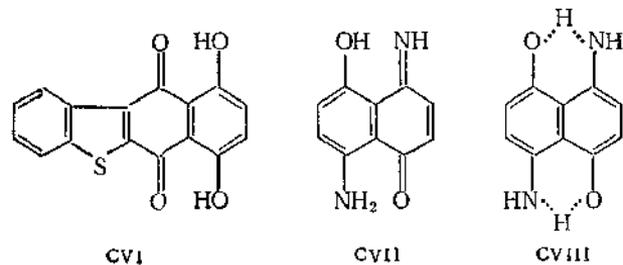
Рекомендовано большое число красителей для ацетата целлюлозы, полученных из нафтазарина, различных аминов и аммиака [527], однако все они имеют плохую светопрочность (в цитируемой статье имеется отличный обзор по химии аминаофтахинона). Аминогруппы вступают в β -положение ядра, как и остатки тиофенола и сульфоновых кислот [528]. Реакция может протекать как с одним, так и двумя молями аммиака, хотя она идет легче, чем с анилином, выходы при этом невысоки.

Получен серусодержащий нафтазарин (CVI) из гидрохинона и ангидрида тионафтен-2,3-дикарбоновой кислоты в расплаве в присутствии хлористого алюминия [529]. Так же как и хинизарин, это соединение способно замещать оксигруппы в положениях 1 и 4 аминогруппами.

Описан новый синтез с использованием нафтазарина в реакции Дильса — Альдера [530]:

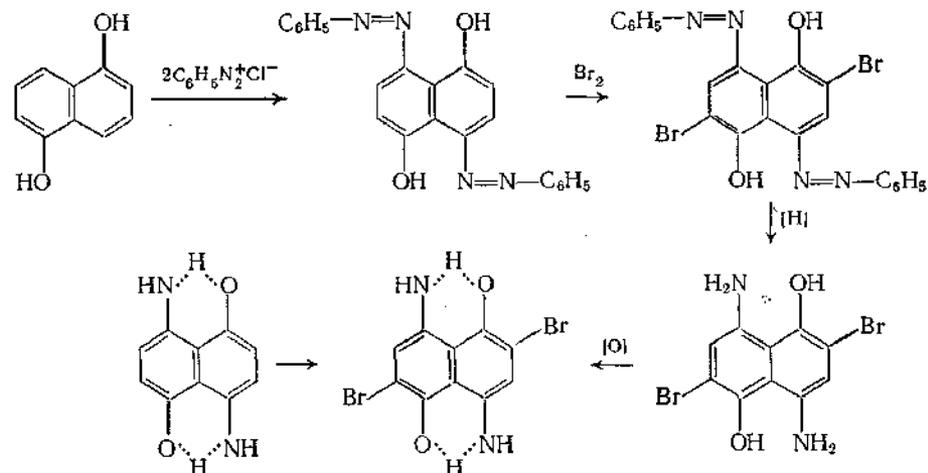


Соединение, обычно называемое «промежуточным нафтазаринном» образуется в реакции 1,5-динитронафталина с раствором серы в олеуме и вследствие своей растворимости трудно выделяется в свободном состоянии. Его удалось получить в виде соли с хлористым цинком [531]. Известны и другие способы его выделения и очистки [527]. Прежде его строение изображали формулой (CVII), однако свойства этого соединения, не дающего характерных для



хинонов, фенолов или аминов реакций, свидетельствуют о наличии сильной внутримолекулярной водородной связи (CVIII). По существующей терминологии его называют «нафтоксидином». В противоположность нафтазарину при его реакции с аминами обычно замещается лишь одна из NH-групп. Заменой аминогруппы остатком ариламина были получены красители от синего до зеленого цвета [532]. Замена группы NH остатком аминазобензола приводит к получению красителей зеленого цвета [533]. Присоединение арильной группы и азобензольного остатка к β -углеродным атомам было осуществлено с помощью реакции Гомберга [534].

Первый дисперсный краситель синего цвета, появившийся на рынке, обладавший хорошей прочностью как к свету, так и к газам, был получен бромированием «промежуточного нафтазарина» (без выделения последнего) [535], хотя эту реакцию можно провести и в органических растворителях. Как часто бывает, краситель, который содержит побочные продукты, окрашивает волокна лучше, чем чистое соединение — 3,7-дибромнафтоксидин [527]. Строение последнего установлено следующим образом [536]:



Группа NH в бромированном продукте также может быть замещена аминами, например аминазобензолом. Реакция проводится в уксусной кислоте [537]. Если добавить ацетат натрия, то может замещаться один из атомов брома. Ариламины также способны замещать атомы брома [538]. Одна из аминогрупп может быть гидролизована до оксигруппы [539]. 2,3-Дигалогенпроизводное — изомер продукта прямого бромирования нафтоксидина — получено обработкой 2,3-дихлор-5-нитро-1,4-нафтохинона раствором серы в олеуме [540]. Красители, получаемые этими интересными химическими методами, к сожалению, не всегда устойчивы в условиях промышленного крашения, особенно в присутствии

тяжелых металлов. Этим недостатком обладают также некоторые более стабильные антрахиноновые красители.

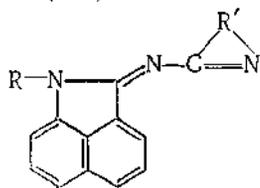
Краситель синего цвета — 2,3-диметил-6-бром-5,8-диамино-1,4-нафтохинон был получен с помощью ряда превращений, начинающихся нитрованием 2,3-диметил-1,4-нафтохинона [541]. Был получен 4-амино-2-хлор-3,6,8-трибром-1,4-нафтохинон — краситель синевато-красного цвета [542]. Опубликован обзор по химии этого типа красителей [543].

В статье [544] рассматривается зависимость сродства от степени копланарности молекул нафтохиноновых красителей.

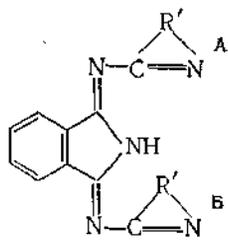
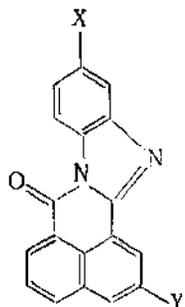
РАЗНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Для крашения ацетата целлюлозы могут использоваться и красители других классов, например, 2,2',4-трихлор-5,5'-диметилтиоиндиго [545]. Для этой же цели были рекомендованы динитрофенилгидразоны различных альдегидов и кетонов [546]. В ряде патентов рассматривается влияние карбамоильной, сульфамойльной, сульфатоксипалкилсульфонильной и 3-пиридинсульфонильной групп на свойства красителей [547].

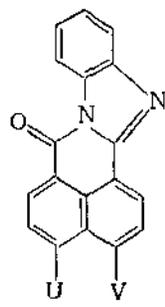
При взаимодействии гетероциклических аминов с нафтостирилами [548] и 1,3-диниминоизоиндолином [549] образуются соединения (CIX) и (CX):



CIX

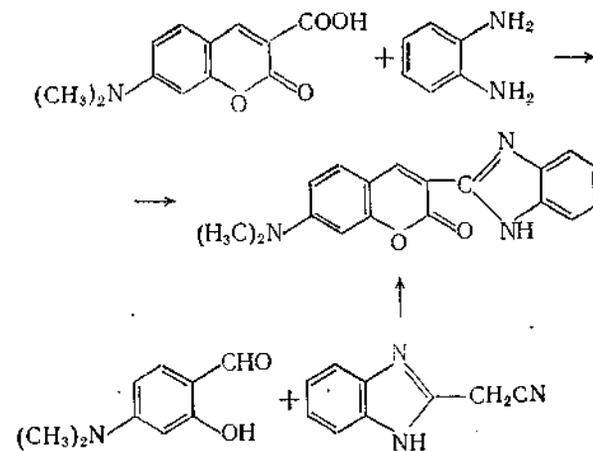
CX
R' = (CH₂)_n

CXI

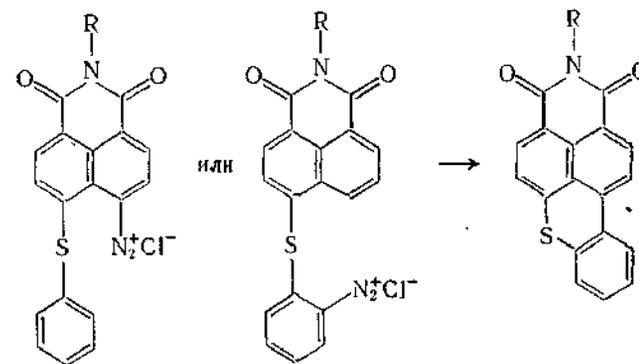


CXII

Гетероциклы А и Б в (CX) — одинаковые или различные. Диниминоизоиндолины могут быть получены реакцией фталонитрилов с аммиаком [550]. Ниже показана схема получения некоторых флуоресцирующих красителей, обладающих, однако, только умеренной светопрочностью [551].

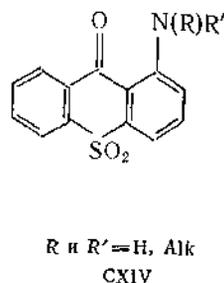
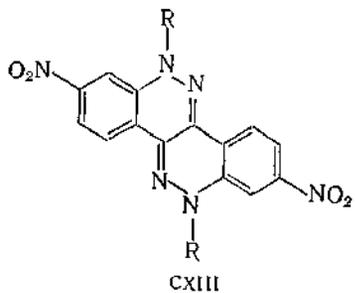


Группа фталоперинона представлена красителями (CXI) [552] и (CXII) [553], где X и (или) Y = OH-, OCH₂CH₂OH-, OAlk-, галоген-, SR-, карбалкокиси-, сульфамойльная и другие группы; (CXII) — смесь, где U- или V-арилтиогруппы. Близкие к этим красителям соединения получают замыканием циклов [554]:

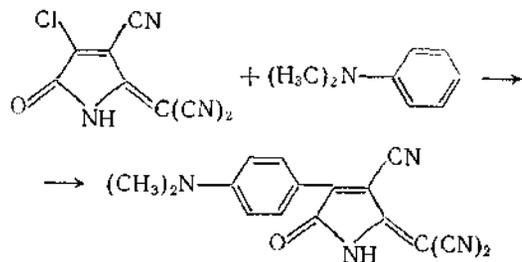
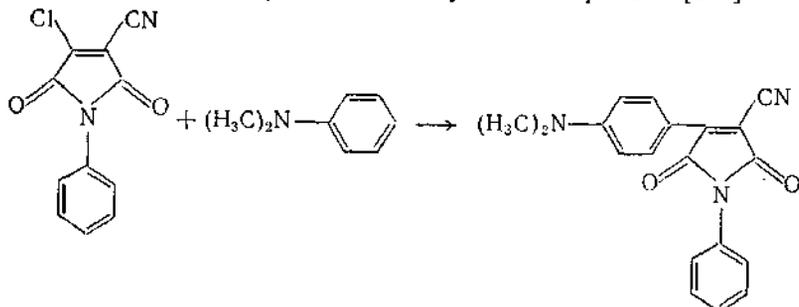


Эти красители дают на полиэфирных волокнах ярко-желтые выкраски. Красители (CXIII) от красного до зеленого цвета могут

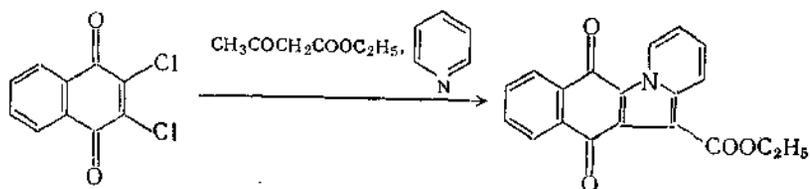
быть получены реакцией конденсации *n*-нитро-*o*-галогенбензилов с гидразинами [555]:



Разработаны пути синтеза замещенных диоксида аминотиоксанта (CXIV) [556]. Из некоторых галогенсодержащих маленимидов могут быть получены красители следующего строения [557]:

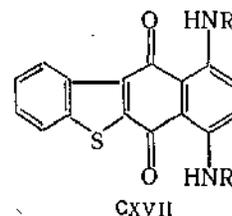
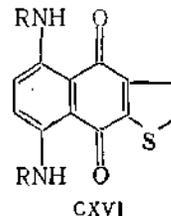
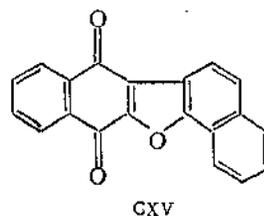


Красители для полиэфиов — производные фталоилпирроколина [558] от желтого до красного цвета — получены по способу, показанному ниже:



Образующиеся эфиры могут быть легко превращены обычными методами в другие производные.

В литературе описаны способы получения красителей (CXV) [559], (CXVI) и (CXVII) [560]:



Производное тиофена (CXVI) окрашено глубже, чем его антрахиноновый аналог.

Наконец, в литературе упомянуты красители формулы

$$\begin{array}{c} Z \\ | \\ \text{DNHCOC}=\text{CXY} \end{array}$$
 где D — хромофорная система, Z и X = H или галоген, Y = галоген или галогеналкил [561].

ЛИТЕРАТУРА

1. Частное сообщение Eastman Chemical Products, Inc. — 2. EKCо, пат. США 3087773. — 3. DuP, пат. США 2757064. — 4. G, пат. США 2840443. — 5. Fran, фр. пат. 1164365; пат. США 3043647. — 6. H. Musshoff, J. Soc. Dyers Colourists, 77, 89 (1961); R. Klein, Chemiefasern, 13, 342 (1963); K. Speier, там же, 11, 668 (1961). — 7. D. Marian, Am. Dyestuff Rep., 49, № 11, 37 (1960); Fran, фр. пат. 1166701, 1176871, 1187252, 1187253. — 8. J. M. Straley, D. G. Carmichael, Can. Textile J., 9, 3 (1959). — 9. C. H. Giles, J. Soc. Dyers Colourists, 73, 127 (1957); E. Merian, Textile Res. J., 36, 612 (1966); C. H. Giles, S. M. Rahman, там же, 31, 1012 (1961). — 10. V. S. Salvin, W. D. Paist, W. J. Myles, Am. Dyestuff Rep., 41, 297 (1952); S. M. Edelstein, там же, 48, 35 (1959); Textile Res. J., 28, 1009 (1958).

11. V. S. Salvin, Am. Dyestuff Rep., 56, 421 (1967); там же, 55, 490 (1966); J. J. Ionnarone, W. J. Wygand, там же, 49, 81 (1960); J. Keaton, D. T. Preston, J. Soc. Dyers Colourists, 80, 312 (1964); R. Kern, Melliand Textilber., 48, 307 (1967); H. B. Goldstein, Textilveredlung, 2, 384 (1967). — 12. H. E. Schroeder, S. N. Boyd, Textile Res. J., 27, 275 (1957). — 13. D. Haigh, J. Soc. Dyers Colourists, 79, 242 (1963). — 14. Ko Naiki, Sen-i Gakkaishi, 15, 203 (1959); C. A., 53, 9675 (1959). — 15. J. B. Dickey и др., Am. Dyestuff Rep., 54, 596 (1965). — 16. G, пат. США 2876061; Fontaine, англ. пат. 760041; DuP, пат. США 2882119. — 17. Ethicon, пат. США 2909177. — 18. DuP, пат. США 3098691. — 19. Crown Zellerbach, пат. США 3120423. — 20. D. A. Garrett, J. Soc. Dyers Colourists, 83, 365 (1967).

21. F. Jones, J. Kraska, J. Soc. Dyers Colourists, 82, 333 (1966). — 22. Filatures Prouvost, фр. пат. 1233330. — 23. EKCо, пат. США 3201415; 3297880. — 24. S, англ. пат. 841927; 1061424. — 25. EKCо, пат. США 2659739. — 26. FBy, пат. США 3249626. — 27. S, англ. пат. 765725. — 28. G, англ. пат. 968709. — 29. CCC, пат. США 2727045. — 30. Gy, белг. пат. 612728.

31. S, пат. США 2894800. — 32. G, пат. США 2585681. — 337. G, пат. США 2546121. — 34. G, пат. США 2612507. — 35. FBy, англ. пат. 891774. — 36. CIBA, пат. США 3097909. — 37. Gy, англ. пат. 1053110; швейц. пат. 430008. — 38. BASF, англ. пат. 1061948. — 39. Gy, бельг. пат. 612277. — 40. NSK, фр. пат. 1573869.

41. Gy, англ. пат. 1067645. — 42. S, пат. США 3164615. — 43. ЕКСо, пат. США 3106438. — 44. Gy, пат. США 3215710. — 45. S, пат. США 2794031. — 46. S, пат. США 2794032. — 47. FBy, англ. пат. 1093863. — 48. BASF, англ. пат. 982267. — 49. DuP, фр. пат. 1356563. — 50. BASF, пат. США 3299103; англ. пат. 913902.

51. CL, пат. США 2640062; DuP, пат. США 2768052; S, пат. США 2844598; ICI, пат. США 2992240; CIBA, англ. пат. 834949. — 52. CIBA, англ. пат. 1085685. — 53. CIBA, англ. пат. 1054503. — 54. ААР, англ. пат. 974404; ЕКСо, фр. пат. 1446845. — 55. CIBA, пат. США 2972622; УДС, англ. пат. 1094791. — 56. CIBA, пат. США 3329692. — 57. ААР, пат. США 3124601. — 58. NSK, фр. пат. 1489956. — 59. CIBA, пат. США 3174983; IC, пат. США 3189398; MDW, англ. пат. 973262. — 60. BASF, англ. пат. 900127.

61. FBy, пат. США 3293270. — 62. CIBA, пат. США 3178455. — 63. MCI, фр. пат. 1478865. — 64. FBy, англ. пат. 1076988. — 65. ICI, пат. США 3147287. — 66. FH, англ. пат. 1090259. — 67. ICI, пат. США 2773071. — 68. NSK, фр. пат. 1497689. — 69. FBy, фр. пат. 1503493. — 70. CIBA, англ. пат. 652453.

71. BASF, пат. США 2823212. — 72. Toms River, пат. США 3211755. — 73. ЕКСо, пат. США 2624746. — 74. ICI, англ. пат. 797383. — 75. FBy, англ. пат. 1090510. — 76. C. Marschalk, F. Koelzig, N. Ougoussoff, Bull. Soc. chim. France, [5] 3, 1545 (1936). — 77. BASF, фр. пат. 1503485. — 78. BASF, бельг. пат. 674112; фр. пат. 1461959. — 79. OBM, пат. США 3361772. — 80. BASF, англ. пат. 1065477; фр. пат. 1473794; герм. пат. 1241016.

81. CIBA, пат. США 2731477. — 82. Fran, пат. США 2795477. — 83. ICI, англ. пат. 836671. — 84. S, фр. пат. 1470597. — 85. G, пат. США 2727903. — 86. M. S. Simon, J. Am. Chem. Soc., 85, 1974 (1963). — 87. M. S. Simon, D. P. Waller, Tetrahedron Lett., 1967, 1527. — 88. ЕКСо, пат. США 2537975. — 89. G, пат. США 2730334. — 90. FH, пат. США 3354182.

91. ICI, пат. США 3147287. — 92. G, пат. США 2560887. — 93. G, герм. пат. 817625. — 94. FM, англ. пат. 1000887. — 95. ААР, пат. США 3350425. — 96. S, пат. США 2852535; Герм. пат. 1052604. — 97. G, пат. США 2585681. — 98. ICI, пат. США 3188163. — 99. ICI, англ. пат. 1094925. — 100. DGS, пат. ФРГ 1010215.

101. A. Vaidyanathan, S. V. Sunthakar, Indian J. Technol., 2, 338 (1964); C. A., 62, 5361 (1965). — 102. FBy, пат. ФРГ 1018570. — 103. A. T. Peters jr., A. T. Peters, J. Chem. Soc., 1960, 1125; B. W. Latler, A. T. Peters, там же, 1952, 1368. — 104. FBy, герм. пат. 1245387. — 105. BASF, бельг. пат. 672088; англ. пат. 1070117. — 106. CL, пат. США 2640059. — 107. CCC, англ. пат. 1067538. — 108. IC, пат. США 3210383. — 109. FH, англ. пат. 1005730. — 110. FBy, англ. пат. 1076988.

111. FBy, фр. пат. 1480697. — 112. FBy, пат. США 3099513. — 113. Vond, англ. пат. 957097. — 114. S, фр. пат. 1421095. — 115. CL, пат. США 2573732. — 116. CIBA, пат. США 3084015. — 117. ICI, англ. пат. 721283; G, пат. США 2768183; Toms River, пат. США 3203751; BASF, пат. ФРГ 1025079. — 118. G, пат. США 2953421. — 119. CL, пат. США 2602721. — 120. BASF, англ. пат. 790728.

121. CIBA, англ. пат. 661045. — 122. Gy, нидерл. пат. 67102950. — 123. S, пат. США 2921944. — 124. Ko Naiki, J. Soc. Org. Syn. Chem., Japan, 12, 108 (1954); C. A., 51, 721 (1957). — 125. ICI, англ. пат. 870948. — 126. A. B. Томчин, Л. С. Эфрос, ЖОХ, 33, 2321 (1963); C. A., 60, 694 (1964). — 127. CIBA, пат.

США 2918344. — 128. CIBA, англ. пат. 866062. — 129. BASF, англ. пат. 964757; пат. США 3277119. — 130. ЕКСо, пат. США 2937190; 2967871; CIBA, англ. пат. 1099248.

131. ЕКСо, пат. США 3072683; 3324150; Toms River, пат. США 3240551. — 132. FBy, англ. пат. 1016664. — 133. FBy, герм. пат. 89090; пат. ФРГ 136777; BrC, англ. пат. 420593. — 134. ЕКСо, пат. США 2641602, 2651641, 2726251, 2777863; CL, пат. США 3154568. — 135. C. F. H. Allen, G. F. Frame, C. V. Wilson, J. Org. Chem., 6, 743 (1941). — 136. BIOS, 1493, 8. — 137. FBy, англ. пат. 980038. — 138. ICI, пат. США 2933508; G, пат. США 2945867. — 139. Gy, пат. США 3214445, 3278563; ACNA, пат. США 3357781. — 140. CIBA, пат. США 3097909; ICI, пат. США 2766262.

141. Gy, англ. пат. 1015509. — 142. OBM, англ. пат. 1061025. — 143. ACNA, англ. пат. 970356. — 144. G, пат. США 2722535. — 145. Grompson Co., Knowles, пат. США 2929810. — 146. G, пат. США 2722536, 2723279. — 147. CIBA, пат. США 2819275. 148. FBy, англ. пат. 1067768. — 149. IC, пат. США 3362966. — 150. ICI, пат. США 2830062.

151. FBy, пат. США 3098080. — 152. G, англ. пат. 968709. — 153. ACNA, фр. пат. 1371712. — 154. FBy, пат. США 3184455. — 155. CIBA, швейц. пат. 325464. — 156. S, пат. США 2967754. — 157. S, пат. США 2967753. — 158. G, пат. США 2850510. — 159. S, пат. США 3060200. — 160. FBy, англ. пат. 1026825.

161. ААР, англ. пат. 928008. — 162. Fran, англ. пат. 969721. — 163. FH, пат. США 3195973. — 164. Fran, фр. пат. 1305526, 1311332. — 165. CIBA, англ. пат. 880426. — 166. G, пат. США 2704292; Fran, пат. США 2993917; Fran, фр. пат. 1205867, 766854. — 167. S, швейц. пат. 358178. — 168. ICI, англ. пат. 1069295. — 169. IG, фр. пат. 618309; пат. США 1652584. — 170. S, пат. США 3043646, CCC пат. США 3265460.

171. S, пат. США 3207568, 3207569. — 172. ICI, пат. США 3349104. — 173. UDC, англ. пат. 1094873. — 174. ICI, фр. пат. 1373758. — 175. CIBA, бельг. пат. 669879. — 176. ICI, бельг. пат. 646061. — 177. FBy, фр. пат. 1345377. — 178. FBy, бельг. пат. 630226. — 179. FBy, бельг. пат. 641381. — 180. FBy, пат. США 2990413.

181. CIBA, бельг. пат. 614491. — 182. S, бельг. пат. 585015. — 182a. G, бельг. пат. 639591. — 183. Fran, фр. пат. 1320920. — 184. FH, пат. ФРГ 1257315. — 185. CIBA, бельг. пат. 608772. — 186. CIBA, англ. пат. 958924; бельг. пат. 609899. — 187. CIBA, пат. США 3147284. — 188. CIBA, фр. пат. 1336997; бельг. пат. 958925. — 189. CIBA, бельг. пат. 614120; фр. пат. 1509490. — 190. CIBA, бельг. пат. 621630.

191. S, пат. США 2967752. — 192. S, пат. США 3033880. — 193. FBy, бельг. пат. 667985. — 194. CN, фр. пат. 1349890. — 195. CN, фр. пат. 1371886. — 196. FBy, бельг. пат. 651989. — 197. FBy, бельг. пат. 676627, 678128. — 198. FBy, бельг. пат. 1090190. — 199. FBy, фр. пат. 1488822; IC, пат. ФРГ 1258995. — 200. CIBA, пат. США 3282967.

201. IC, англ. пат. 979565. — 202. FBy, англ. пат. 1053455, 1076988. — 203. FH, англ. пат. 894960. — 204. CIBA, пат. США 2819274. — 205. ICI, англ. пат. 809043. — 206. CIBA, англ. пат. 1095087. — 207. T. Hargreaves, A. T. Peters, Nature, 202, 1209 (1964). — 208. CIBA, англ. пат. 887876. — 209. CFM, англ. пат. 913914. — 210. BASF, англ. пат. 905449, 990290; пат. ФРГ 1258380.

211. CL, пат. США 2640060; CCC пат. США 3018154; CIBA, пат. США 3164436. — 212. ЕКСо, пат. США 3113952. — 213. CIBA, пат. США 2807630. — 214. BASF, англ. пат. 1027759. — 215. DuP, пат. США 2628963. — 216. DuP, пат. США 2753356. — 217. Toms River, пат. США 3203751. — 218. DuP, пат. США 2692272. — 219. BASF, пат. США 3086024. — 220. DuP, пат. США 2701802.

221. BASF, англ. пат. 899984. — 222. NSK, пат. США 3268552. — 223. FBy, пат. США 2770625. — 224. BASF, пат. ФРГ 1250031. — 225. BASF, пат. США 3294815. — 226. BASF, пат. США 3137699; англ. пат. 1063379. — 227. FBy, пат. ФРГ 1073661. — 228. NSK, пат. США 3326934. — 229. FBy, англ. пат. 899709. — 230. DuP, пат. США 2749354.

231. ICI, англ. пат. 919270, 944722. — 232. Toms River, пат. США 3299071. — 233. ICI, англ. пат. 944513. — 234. CFM, пат. ФРГ 1187337. — 235. S, бельг. пат. 685699. — 236. CFM, англ. пат. 930223, 963519. — 237. CL, пат. США 2658898. — 238. ЕКСо, пат. США 3254078. — 239. K. Sivasankaran, K. S. Sardesai, S. V. Sunthakar, J. Sci. Ind. Res. (India), 18B, 164 (1959); K. Sivasankaran, S. V. Sunthakar, там же, 20D, 336 (1961). — 240. BASF, пат. ФРГ 1229034.

241. FH, пат. США 3356687. — 242. H. Koelliker, P. Caveng, Chimia (Aarau), 20, 281 (1966). — 243. CIBA, пат. ФРГ 1240202. — 244. CIBA, пат. США 2805225. — 245. CIBA, пат. США 2715128; 3100132. — 246. FBy, пат. США 3324142. — 247. пат. США 3203956. — 248. H. W. Schwichten, R. Neeff, O. Bayer, Ber., 90, 1129 (1957); FBy, англ. пат. 749677. — 249. BASF, пат. ФРГ 1258000. — 250. BASF, пат. США 3270030.

251. BASF, англ. пат. 1001497. — 252. BASF, пат. ФРГ 1154587. — 253. BASF, пат. ФРГ 1256188. — 254. CIBA, пат. США 3178252, 3185698; бельг. пат. 628695. — 255. FBy, пат. США 3265709. — 256. CIBA, англ. пат. 968259. — 257. CN, пат. США 3313823. — 258. Fгап, бельг. пат. 619722. — 259. S, пат. США 3318903. — 260. CIBA, пат. США 3234234.

261. BASF, пат. США 3297695; CIBA, брит. пат. 897488—9. — 262. BASF, англ. пат. 1092025; Фр. пат. 1495028. — 263. FBy, англ. пат. 1086765. — 264. ХСК, т. I, стр. 641. — 265. ЕКСо, пат. США 2659719, 2683708, 2683709. — 266. ICI, англ. пат. 840903. — 267. CIBA, пат. США 3335125; BASF, пат. США 3287347; CIBA, пат. ФРГ 1245514. — 268. УДС, англ. пат. 1060240. — 269. ICI, англ. пат. 856898. — 270. DuP, пат. США 3336286.

271. S, пат. США 3007915. — 272. ЕКСо, пат. США 2726237. — 273. CIBA, англ. пат. 883342. — 274. ЕКСо, пат. США 3349075. — 275. J. B. Dickey и др., J. Org. Chem., 24, 187 (1959). — 276. J. B. Dickey, E. B. Towne, G. F. Wright, J. Org. Chem., 20, 499 (1955). — 277. L. Silver, Chem. Eng. Progr., 63, 44 (1967). — 278. G. T. Morgan, G. V. Morrow, J. Chem. Soc., 107, 1291 (1915); G, пат. США 2149051. — 279. ЕКСо, пат. США 3143540. — 280. ЕКСо, пат. США 3336285.

281. ЕКСо, пат. США 3213080. — 282. ЕКСо, пат. США 2790791; BASF, пат. США 3096320; FBy, англ. пат. 957416. — 283. FBy, пат. США 2791579; ЕКСо, пат. США 3221006. — 284. J. Goerdeler, H. Hanbrich, J. Galinke, Ber., 93, 397 (1960). — 285. J. B. Dickey и др., J. Soc. Dyers Colourists, 74, 123 (1958); ЕКСо, пат. США 2805218. — 286. ЕКСо, пат. США 2785157. — 287. Kewaptee, пат. США 3342800. — 288. F. E. Johnson, C. S. Hamilton, J. Am. Chem. Soc., 71, 74 (1949). — 289. R. Pohloudek-Fabini, M. Schuessler, Pharmazie, 22, 220, 620 (1967). — 290. ЕКСо, пат. США 3280101.

291. ICI, англ. пат. 953887. — 292. УДС, англ. пат. 944250. — 293. ICI, англ. пат. 908656, 919424; S, пат. США 2980666. — 294. Канад. пат. 479802; англ. пат. 896232. — 295. DuP, пат. США 3329669. — 296. BASF, бельг. пат. 675227. — 297. ICI, пат. США 3084153. — 298. S, пат. США 3105829. — 299. IC, пат. США 3090789. — 300. ЕКСо, пат. США 3161632.

301. M. F. Sartori, J. Soc. Dyers Colourists, 83, 144 (1967). — 302. ЕКСо, пат. США 2832761, 2857371, 2865909, 2868775, 3097196, 3099653. — 303. IC, пат. США 3249597. — 304. BASF, англ. пат. 810736. — 305. FBy, пат. ФРГ 1101658. — 306. ICI, пат. США 3137685. — 307. DuP, пат. США 3148179. — 308. M. Kamel,

S. Sharif, M. M. Kamel, J. Prakt. Chem., [4] 35, 122 (1967). — 309. BASF, пат. ФРГ 1150465. — 310. ЕКСо, пат. США 2773054, 3272791.

311. Fгап, пат. США 3123433. — 312. BASF, пат. ФРГ 1213549. — 313. ЕКСо, пат. США 3148180, 3161631, 3206452, 3213081, 3346552. — 314. FBy, фр. пат. 1501201. — 315. Chlpoip, пат. США 3102111. — 316. BASF, пат. США 3294777. — 317. CCC, пат. США 2675378. — 318. CIBA, бельг. пат. 609898; Ube-Ditto, пат. ФРГ 1257735. — 319. Nitto Boseki, пат. США 3208813; пат. США 2989358. — 320. FBy, пат. ФРГ 1126543.

321. S, пат. США 2831850, 2870137. — 322. S, пат. США 2864816, 3112304, 3122533, 3169126; Gy, пат. США 3321459, 3321460. — 323. BASF, пат. США 3297679. — 324. Fгап, пат. США 3043647. — 325. FH, фр. пат. 1292025; пат. ФРГ 1238434; CFM, англ. пат. 1063155. — 326. Gy, пат. США 3207747, 3207748; бельг. пат. 624898. — 327. CCC, пат. США 3211718. — 328. ЕКСо, пат. США 2491481, 2492971, 2492972, 2516302, 2516303, 2590090, 2590092, 2594297, 2615013, 2615014, 2618631, 2757173. — 329. CCC, пат. США 2576037, 2794833, 2830043. — 330. S, пат. США 2782186, 2782188, 2782189, 2873270, 3042078, 3050576.

331. DuP, пат. США 2782187; CIBA, пат. США 2941992. — 332. FBy, пат. США 2888450; S, 2967858. — 333. DuP, пат. США 3081295. — 334. BASF, пат. ФРГ 1164971; 1164972; CIBA, пат. ФРГ 957149. — 335. CIBA, герм. пат. 620648. — 336. FBy, пат. США 3125402; Gy, пат. США 3337522; BASF, пат. США 3117830; FBy, пат. ФРГ 953548, 1257314; S, пат. США 3069408; CFM, англ. пат. 1067040; УДС, англ. пат. 1055399; Carbochemie, бельг. пат. 685426. — 336a. S, пат. США 2891942; англ. пат. 1092057. — 337. CIBA, пат. США 2971953; S, пат. США 3359256; ICI, пат. США 3139422; FBy, пат. США 3268507; ICI, англ. пат. 1066085; FBy, англ. пат. 995306; FH, бельг. пат. 614027; пат. ФРГ 1205213. — 338. S, пат. США 3122410; BASF, пат. США 3232693; FH, пат. США 3250762, 3250763, 3284437; CIBA, пат. США 3325471, 3342803; ЕКСо, пат. США 2249749; FH, пат. ФРГ 1213551; пат. США 3178405. — 339. S, фр. пат. 1513947. — 340. S, пат. США 3342804; S, пат. ФРГ 1248190; FBy, пат. ФРГ 1232292; S, англ. пат. 971167, 1087664, 1087665; FBy, фр. пат. 1490035.

341. CN, англ. пат. 1080480. — 342. ICI, англ. пат. 1053830. — 343. FBy, пат. США 2955901. — 344. BASF, бельг. пат. 675228. — 345. ICI, пат. США 3335126. — 346. BASF, пат. ФРГ 1257311. — 347. FBy, пат. ФРГ 1257313. — 348. CIBA, фр. пат. 1498812. — 349. FBy, пат. ФРГ 942221, 951525. — 350. BASF, пат. ФРГ 1052081, 1150466, 1241013.

351. S, пат. ФРГ 931428; фр. пат. 1463508. — 352. S, англ. пат. 1087276; пат. ФРГ 1078992. — 353. FBy, пат. ФРГ 963457. — 354. BASF, англ. пат. 976239. — 355. BASF, англ. пат. 928492. — 356. ICI, пат. США 3117118. — 357. S, пат. США 3206454. — 358. FH, пат. США 3118873. — 359. ЕКСо, бельг. пат. 683219. — 360. PCC, пат. США 2882269.

361. FB, пат. ФРГ 927286. — 362. ICI, пат. США 3097198. — 363. FBy, англ. пат. 959260. — 364. CFM, бельг. пат. 672259. — 365. BASF, бельг. пат. 675138. — 366. UCC, пат. США 2925313, 2927839, 2931693. — 367. BASF, англ. пат. 1090768. — 368. FBy, англ. пат. 944410. — 369. ICI, англ. пат. 1061268. — 370. FBy, пат. ФРГ 953549.

371. FW, англ. пат. 1097330; ICI, пат. США 2944871, 3314935. — 372. BASF, пат. ФРГ 948978. — 373. PHO, пат. ФРГ 963154. — 374. CIBA, пат. США 3352847. — 375. C. T. Allen, G. H. Swan, J. Chem. Soc., 1965, 3892. — 376. S, англ. пат. 952463; фр. пат. 1222237; пат. США 3093437, 3153643. — 377. УДС, англ. пат. 985254. — 378. Gy, англ. пат. 992981. — 379. FBy, пат. США 3177198. — 380. Shell, пат. США 2504098.

381. FBy, пат. ФРГ 1217523. — 382. ЕКСо, бельг. пат. 701155. — 383. BASF, пат. США 3117956. — 384. ЕКСо, пат. США 3148178, 3342799, 3349076. —

385. FBy, фр. пат. 1501201. — 386. CIBA, англ. пат. 867535. — 387. FBy, англ. пат. 852400. — 388. Fran, пат. США 3012843. — 389. Gy, англ. пат. 1009363; пат. США 3341843. — 390. S, пат. США 3206453.

391. Gy, бельг. пат. 605507. — 392. FH, англ. пат. 895392. — 393. Fran, англ. пат. 967545; ICI, пат. США 3164437, 3316240, 3325469; CCC, пат. США 3019217, 3198783; S, пат. США 3130190. — 394. Gy, пат. США 3330232. — 395. Gy, англ. пат. 955520. — 396. FBy, пат. США 2957863. — 397. S, англ. пат. 1067518. — 398. FBy, пат. США 3324105. — 399. Toms River, пат. США 3342801. — 400. CFM, англ. пат. 1064596; FBy, пат. США 2898178; G, пат. США 3246945; CIBA, пат. США 3305541.

401. Gy, пат. США 3344133. — 402. Gy, пат. США 3356673. — 403. Gy, пат. ФРГ 1120453. — 404. FBy, англ. пат. 850422, 969445. — 405. FBy, англ. пат. 702241. — 406. Nepeta, пат. США 3357968. — 407. CFM, англ. пат. 1095829. — 408. I. Guareschi, Ber., 29, 655 (1896). — 409. EKCо, пат. США 3125563. — 410. S, пат. США 3124567.

411. BASF, пат. США 3352846. — 412. EKCо, пат. США 2578290. — 413. FBy, англ. пат. 1016525; пат. США 3344132. — 414. FH, пат. США 3132131. — 415. FBy, пат. США 2961438. — 416. BASF, англ. пат. 914505. — 417. S, бельг. пат. 697944. — 418. BASF, пат. США 3313998. — 419. FH, бельг. пат. 611984; см. также Л. С. Эфрос, ЖОХ, 23, 957 (1953). — 420. Е. П. Фокни, В. Я. Денисов, Изв. АН СССР, 1965, 2073; J. Soc. Colourists, 82, 109 (1966).

421. FBy, фр. пат. 1390113. — 422. S. N. Nagaraja, S. V. Sunthakar, J. Sci. Ind. Res. (India), 20D, 374 и 407 (1961). — 423. CIBA, пат. США 2954371. — 424. CL, пат. США 2563091. — 425. FH, пат. США 3186787. — 426. CIBA, пат. США 3060168. — 427. CIBA, пат. США 3037014. — 428. CIBA, англ. пат. 966826; пат. США 3310550; S. пат. США, 3134766. — 429. ACNA, пат. США 3049532, 3089868, 3090780, 3098847, 3125565; OBM, пат. США 3236829, 3302992; NSK, пат. США 3274174, 3282638, 3214424. — 430. EKCо, пат. США 3253876.

431. S, пат. США 2782185. — 432. CN, пат. США 3331829. — 433. Gy, пат. США 3338880. — 434. NSK, пат. США 3351580. — 435. CIBA, англ. пат. 987740; пат. США 3234206, 3359255. — 436. FBy, англ. пат. 871633. — 437. EKCо, пат. США 3254073; фр. пат. 1503466. — 438. ACNA, пат. США 3092616, 3096140, 3222355; NSK, пат. США, 3293240, 3351580. — 439. CN, пат. США 3254073. — 440. Fran, пат. США 3066134.

441. Gy, пат. США 3341512. — 442. BASF, пат. США 3117959. — 443. BASF, пат. США 3070592. — 444. Montecatini, пат. США 3158435. — 445. Gy, пат. США 3197455. — 446. CIBA, пат. США 3137687. — 447. BASF, англ. пат. 973930. — 448. Whitten, пат. США 3325468. — 449. FH, англ. пат. 896605. — 450. G, пат. США 3211717.

451. FBy, англ. пат. 1091464. — 452. MCI, Jap. Appl. 26813/67. — 453. ACNA, англ. пат. 903369. — 454. EKCо, пат. США 2422029, 2466011; P. Fischer, Ber., 24, 3794 (1891). — 455. R. S. Asquith, B. Campbell, J. Soc. Dyers Colourists, 79, 678 (1963); R. S. Asquith, I. Bridgeman, A. T. Peters, jr., там же, 81, 439 (1965); 82, 410 (1966); 83, 132 (1967); J. F. Corbett, там же, 83, 273 (1967). — 456. E. Merian, Angew. Chem., 72, 766 (1960). — 457. V. S. Salvin, J. Adams, Am. Dyestuff Rep., 48, № 7, 43 (1959). — 458. CL, англ. пат. 659172. — 459. CL, пат. США 2569172. — 460. CL, пат. США 2922796.

461. CL, пат. США 2595359. — 462. CCC, пат. США 3239543. — 463. CL, англ. пат. 794176. — 464. EKCо, пат. США 2725390. — 465. S, пат. США 2879269. — 466. S, пат. США 2977376. — 467. S, пат. США 3215485. — 468. CL, англ. пат. 794177. — 469. CIBA, англ. пат. 790921. — 470. FH, пат. США 2784204.

471. Пат. США 2769816. — 472. G, пат. США 2708149. — 473. EKCо, пат. США 2596660. — 474. ICI, англ. пат. 868471. — 475. BASF, пат. ФРГ 1088020. — 476. YDC, англ. пат. 1037163. — 477. BASF, фр. пат. 1486827. — 478. G, пат. США 2894447. — 479. IC, пат. США 3188164. — 480. ICI, пат. США 2938905. —

481. Gy, пат. США 1509386. — 482. EKCо, пат. США 2583551. — 483. EKCо, пат. США 2776310. — 484. S, пат. США 2850520; EKCо, пат. США 3247211. — 485. EKCо, пат. США 3326960. — 486. EKCо, пат. США 3240783, 3349098. — 487. G, пат. США 2914551. — 488. CIBA, англ. пат. 1036079. — 489. FBy, бельг. пат. 657304; англ. пат. 1025918. — 490. ICI, англ. пат. 1053997.

491. G, пат. США 2789125, 2811544. — 492. G, пат. США 2806872. — 493. S, бельг. пат. 574780, 574781. — 494. S, бельг. пат. 626369. — 495. FBy, бельг. пат. 647036, 647743. — 496. S, пат. США 3027220. — 497. G, пат. США 2766233; FBy, пат. США 3189641. — 498. FBy, пат. США 3184453; 3255204; англ. пат. 1063320; фр. пат. 1460912. — 499. G, пат. США 2649471. — 500. G, пат. США 2894447.

501. L. Claisen, App., 297, 37 (1897). — 502. G, пат. США 2894447. — 503. FBy, пат. ФРГ 1157582, 1164973. — 504. Fby, фр. пат. 1240930. — 505. BASF, пат. ФРГ 1174787. — 506. DuP, пат. США 2762810. — 507. DuP, пат. США 2889335. — 508. DuP, пат. США 2803640. — 509. DuP, пат. США 2813116. — 510. DuP, пат. США 2798811.

511. DuP, пат. США 3026326. — 512. DuP, пат. США 3058977. — 513. DuP, пат. США 3168551. — 514. VGF, пат. США 3100133. — 515. DuP, пат. США 2824096. — 516. F. Kehrer, P. Niklaus, B. K. Manukian, Helv. Chim. Acta, 50, 2200 (1967). — 517. G, пат. США 2082358. — 518. PB № 70256, Frame 9591. — 519. DuP, пат. США 2818410. — 520. DuP, пат. США 2818409.

521. DuP, пат. США 2592370. — 522. DuP, пат. США 3023212—4. — 523. BASF, англ. пат. 865308; пат. США 3036876. — 524. BASF, пат. ФРГ 1229663. — 525. FH, пат. ФРГ 1252168. — 526. BASF, пат. США 3311444. — 527. E. Merian, Am. Dyestuff Rep., 48, № 20, 31 (1959). — 528. D. B. Bruce, R. H. Thomson, J. Chem. Soc., 1956, 1089. — 529. A. T. Peters, D. Walker, J. Chem. Soc., 1956, 1429. — 530. R. E. Winkler, Chimia, 21, 575 (1967).

531. PB № 73377, Frame 2226. — 532. S, пат. США 2555973, 2982956. — 533. S, пат. США 2553049. — 534. Gy, пат. США 3320234, 3338659. — 535. S, пат. США 2553048. — 536. S, пат. США 2623872. — 537. S, пат. США 2553050. — 538. S, пат. США 2553046. — 539. S, пат. США 2538005. — 540. S, пат. США 2764600.

541. DuP, пат. США 2687939. — 542. DuP, пат. США 2687940. — 543. M. F. Sartori, App. chim. (Rome), 49, 2157 (1959). — 544. E. H. Daruwalla, S. S. Rao, B. D. Tilak, J. Soc. Dyers Colourists, 76, 418 (1960). — 545. FH, швед. пат. 430649. — 546. CFM, англ. пат. 940256; 1056610. — 547. Gy, англ. пат. 1048908; FH, пат. ФРГ 1240809; ICI, пат. США 3171710. — 548. FBy, пат. США 3287465. — 549. FBy, фр. пат. 1501546; BASF, англ. пат. 1090061; пат. ФРГ 950800. — 550 FBy, англ. пат. 698039—49.

551. Gy, англ. пат. 1085456; пат. США 3014041. — 552. BASF, англ. пат. 1062368, 1095035; FH, пат. США 2994697. — 553. FH, пат. США 3322769. — 554. FH, англ. пат. 1095784. — 555. CFM, пат. ФРГ 1121038, 1185322. — 556. BASF, пат. США 2884300. — 557. DuP, пат. США 3013013, 3096339. — 558. M. S. Mathur, B. D. Tilak, J. Sci. Ind. Res. (India), 17B, 33 (1958); пат. США 2863714. — 559. DuP, пат. США 2940983. — 560. A. T. Peters, D. Walker, J. Chem. Soc., 1956, 1429; 1957, 1525. — 561. S, пат. США 3122533.

УКАЗАТЕЛЬ

- Азацанины 1848
 Азобензол 1889, 1896, 1901, 1953
 Азогруппа
 комплексообразующая способность 1952
 определение 1908
 полоса поглощения 1897
 Азодные составляющие 1671
 Азокрасители 1689, 1887, 1889, 1896, 1946, 2063
 азодные 1932
 апализ 1907
 бидентатные 1950, 1954, 2003, 2005
 водорастворимые 1913
 гексаидентатные 1995
 гетероциклические 1988
 дис-2081
 для кожи 2011
 нейлона 1919, 1948, 2021
 полипропилена 1951
 синтетических волокон 1939, 2018
 хлопка 1932, 1951, 1952
 шерсти 1913, 1952, 1974, 1992, 1996, 1999, 2002, 2003, 2016, 2018
 кремнийсодержащие 1912
 медьсодержащие 1922, 1926 см. также Комплексы азокрасителей, медные
 металлические комплексы см. Комплексы азокрасителей моно- 2063
 пентаидентатные 1995
 прямые 1922
 тетраидентатные 1993, 1996, 2001, 2008, 2013
 триидентатные 1950, 1961, 1973, 1975, 1988, 1999, 2003, 2007, 2012
 Азоксисоединения 1777
 Азометилы 1705, 2011, 2023
 Азофталины 1896
- 4,4'-Азофтаол 1888
 Азосоединения 1909, 1946, 2013 см. также Азокрасители
 макроциклические 1910
 получение 1902
 строение 1896
 цвет 1908
 Азотистая кислота 1871, 1873
 Азотистый ангидрид 1871, 1872, 1876, 1880, 1881, 1884
 Азоферроцены 1910
 Акридин 1723, 1733
 Акридиновый оранжевый 1858, 1860, 1862, 1863, 1866
 Активный синий 19 1687
 Аланин 2001
 Ализариновый красный 1691
 4-Алкиламинозофталиевые кислоты 1935
 Алкилантрахиноновые кислоты 1935
 N-Алкил-2-бензтиазолиний 1847
 n-(N-Алкил-N-нитрозоамино)фенилдиазониевые соли 1880
 o-Алкоксианилин 1979
 o-Алкокси-o'-оксиазокрасители 1979, 1982, 1990
 Алунан синий 1696
 Алый дисперсный 2072, 2073
 Амарант 1706
 Амидразоны 1902, 1903
 Амипрование 1773
 катализаторы 1775, 1778, 1781, 1784
 Аминоазобензолы 1901, 1922, 2081, 2093
 o-Аминоазосоединения 1954
 Аминоантрахинон 1784, 2038
 5-Аминоаценафтен 1936
 2-Амино-4-алкиламинодифенилсульфонаты 1914
 Амипобензимидазолы 1936
 2-Аминобензтиазола производные 2064
 4-Аминодифенил 1936
- 2-Аминодифенилсульфон-3'-сульфокислоты эфиры 1914
 1-Амино-2,4-дихлорантрахинон 2038
 3-Аминоинденоны 1888
 3-Аминоиндолы 1883
 m-Аминонитробензол 1775
 5-Амино-4-нитронмидазол 2064
 2-Амино-5-нитротиазола производные 2063
 o-Амино-o'-оксиазокрасители 1962, 2000
 Амипопраролы 1918
 2-Амипирролы 1883
 Амипосульфокислоты 1783
 2-Аминогазол 2064
 2-Аминоглюкофены 1936
 2-Амино-2,4,4-триметилпентан 1755
 2-Амино-4-трифторметилбензойная кислота 1783
 1-(2'-Аминофенилазо)-2-нафтиламин 1963
 Амипофенилнафтостирилы 1780
 2-Амипофенилсульфокислоты эфиры 1914
 2-Амипофенилсульфондиалкиламиды 1914
 o-Амипофенолы, эфиры 1979
 Амипоферроцен 1910
 5-Амино-3-цианопипразолы 2064
 n-Аннидин 1872
 Анисол 1881
 Анилин 1665, 1732, 1781, 1872, 2077
 Анилиновый черный 1697
 1,9-Антрапиримидины 2060
 Антрахинон
 гидроксипирование 1802
 нитрование 1761
 сульфирование 1747
 Антрахинон-1,2-акридоны производные 2057
 Антрахинондисульфокислоты 1748
 Антрахинонсульфокислоты 1747
 Антрацен 1722, 1726, 1733, 1802
 Антраценовое масло 1726, 1732
 1-Антрол 1787
 1-Арилазо-2-ацетиламино-8-нафтол 1901
 5-Арилазо-8-оксихинолин 1899, 1946, 1947
 Арилазопипразолоны 1899, 2006
 Арилазорезорцины 1946
 Арилазосалицилальдоксимы 1946
 Арилазосалициловая кислота 1946
 m-Ариламиноанилин 2064
 Ариламмоний-ион 1875
 Арилбензоаты 1940
 Арилгидроксиламины 1777
 Арилсульфонилазиды 1888, 1889
 Арильносоединения 1697
- Аурамин 1827, 1857
 Аценафтен 1722, 1723, 1732
 Аценафтилен 1722, 1723
 Ацетилацетон 2001
 Ацетилен 1832
 Ацетилд-анион 1888
 Ацетон 1795
 Ацетоуксусный эфир 2013
 Ацетофенон 1796
- Басазолы 1688
 Батохромный сдвиг 1838, 1854, 1857, 1901, 1914, 1919, 2041
 Бензальдегид 1803
 Бензантирацен 1722
 Бензидин 1780, 1889
 Бензил 1853
 Бензилден-o-аминофенол 1955
 Бензилловый спирт 1800, 1803
 O-Бензилсалициловая кислота 1798, 1801
 2,3-Бензодифениленоксид 1723, 1733
 Бензойная кислота 1797, 1803
 бензильный эфир 1803
 Бензокарбазолкарбоновая кислота 1780
 Бензол 1675, 1676, 1723, 1729, 1735, 1849, 1853
 гидроксипирование 1801
 нитрование 1753, 1755
 сульфирование 1740, 1743
 сырой 1726, 1728
 хлорирование 1765
 m-Бензолдисульфокислота 1744, 1789, 1792
 n-Бензолдисульфокислота 1749, 1789
 Бензолсульфокислота (ы) 1743, 1789, 1792
 1,2,4,5-Бензолтетракарбонной кислоты ангидрид 1805
 Бензоацетофурана производные 1936
 Бензоацетона производные 1936
 Бензофлуорантены 1722, 1734
 Бензофлуорены 1722, 1733, 1734
 7,8-Бензохинолин 1723
 5,6-Бензохинолин 1953
 Бензпирены 1722
 Бетанин 1888
 Бис(оксиэтил)амид метанловой кислоты 1783
 Биспипразолоны 2083
 1,1'-Бис(фенилазо)ферроцен 1910
 Бифенил 1804
 Бразил 1723, 1733
 Бугадлен 1824, 1843, 2077
- Винная кислота 1978
 Виолантрон 1693

Галогенирование 1763, 1893, 2046, 2049
см. также Хлорирование
Гексахлорбензол 1767
Гексахлорциклогексан 1767
1-Гексиндиазоний нитрат 1884
о-Гидразоанизол 1778
Гидразобензол 1777, 1889
бензидиновая перегруппировка 1778
Гидразоафталины 1779
Гидразосоединения, бензидиновая пе-
регруппировка 1778
м-Гидразотолуол 1778
Гидрозоль 1697
Гидроксилирование 1789, 1985
Гидроперекись кумола 1795
Гидрохинон 1790
Гипсохромный сдвиг 1839, 1854, 1857,
1858, 1901
Гликоли 2033
Глицин 2001
Глюкоза 1979

Дайколиты 1697
Дегидробензол 1793
Дека-2,4,6,8-тетраен 1825
Диазогидрат 1891
Диазопиразолы 1883
Диазопирролы 1882
Диазотат 1891
Диазотирование 1870, 2052, 2063
катализаторы 1873, 1882
механизм реакции 1870
Диазоциклопентадиен 1888
4,6-Диаминоакридин 1866
Диаминоантраруфин 2047
Диаминоантрахиноны 2039, 2050, 2060
2,2'-Диаминобифенил 1778, 1780
1,3-Диаминопропан 1966
Диаминохризазин 2047
2,2'-Диапипиноазобензол 1906, 2076
Диарилазометины 2012
Дивинилсульфон 2077
Дигуанидин 1966
Дизельное масло 1726
п-Дизопропилбензол 1804
Диминиозиндоллины 2095
N,N-Диметиланилин 1954
нитрозирование 1879, 1880
N,N-Диметилбензиламин 1954
Диметилнафталины 1722, 1732
Диметилпиридин 1723
Диметилсульфоксид 2033
Диметилфенолы 1723, 1730
Диметилформамид 2032, 2038
2,4-Диметоксифенол 1803
2,4-Динитроанилин 1875

Динитроантрахиноны 1762, 1769
о-Динитробензол 1756
м-Динитробензол 1753, 1756, 1775, 1782
п-Динитробензол 1755
Динитрокрезолы 1757
Динитронафталины 1759, 2092
Динитротолуолы 1757, 1769, 1782
2,4-Динитрофенол 1757
2,4-Динитрофторбензол 1769
Диоксан 2033
о,о'-Диоксиазокрасители 1946, 1961,
1965, 1967, 1976, 1982, 1999, 2008, 2012
«Диоксиамины» 1776
1,5-Диоксантрахинон 1691
2,6-Диоксантрахинон 1794
о,о'-Диоксидварилазометины 2012
5,8-Диокси-1,4-нафтохинон 2091
2,4-Диоксихинолин 2067
Дипиридил 1966
2,2'-Дипиридиламин 1963
Дисазокрасители 1913, 1915, 1924, 2081
Дисперсный голубой 27 1671, 1672
Дисперсный желтый 7 1682
Дисперсный красный 22 1682
Дисперсный красный 64 1670
Дисперсный оранжевый 13 1670
Дисперсный синий 3 2039
Дифенил 1722, 1723, 1732, 1889
4,4'-Дифенилдисульфокислота 1749
Дифениленоксид 1722, 1723, 1732
Дифениленсульфид 1722, 1723
Дифениловый эфир 1792
Дифенилсульфондисульфокислота 1744
2,6-Дифенилфенол 1793
Дифеновая кислота 1806
1,5-Дихлоралтрахинон 1769
2,6-Дихлорбензальхлорид 1768, 1769
2,6-Дихлорбензилхлорид 1769
Дихлорбензолы 1765, 1766, 1770, 1795
2,6-Дихлорбензонитрил 1769
Дихлорсилолы 1768, 1769
Дихлорнафталины 1771
2,3-Дихлор-1,4-нафтохинон 1705
Дихлорнитробензолы 1758
2,5-Дихлортолуол 1768
2,4-Дихлорфторбензол 1769
Дихроизм
круговой 1820, 1864, 1865
линейный 1828
Диэтиленгликоль 1729
Диэтилфталат 1940
Дурол 1805

Желто-коричневый дисперсный 2072,
2073
Желтый дисперсный 2031, 2032
Жидкие кристаллы 1828

Закись азота 1889
Закон Ламберта — Бера 1817
Зеленый Биншедлера 1857

Изомеризация хлорпроизводных 1770
Изопропилбензол см. Кумол
2-Изопропилнафталин 1797
п-Изопропилтолуол 1797
Изофталевая кислота 1809, 1806
Изохинолин 1723, 1727, 1732
Иммедналевый желтый GG 1700
Иммедналевый оранжевый C 1700
Иммедналевый чисто-синий 1700
Индандион 2076
Индантреновый красный F3B 1694
Индантреновый черный 1710
Индантрон 1693, 1710
Индиго 1695
Индигокармин 1706
Индокарбоны 1700
Индол 1723, 1732
Интион ярко-синий 15G 1699
Ионохромовый розовый N 1972
Иргаланы 1690

Кайазоль 1697
Кальцихром 1912
Карбазолы 1693, 1694, 1722, 1723, 1733
о-Карбоксиарилазопиразолы 1965,
1971
о-Карбокси-о'-оксиазокрасители 1965,
1967
1-(2'-Карбоксифенилазо)-2-нафтол
1970, 1997
2-Карбоксифенилглицин 1934
Карболановый темно-красный B 1913,
1914
Карболаны 1913
Карболовое масло 1726, 1730
Катализаторы
аминирования 1775, 1781
бензидиновой перегруппировки 1778
галогенирования 1764
гидроксилирования 1797, 1799,
1801, 1804
диазотирования 1873, 1882
нитрования 1756, 1757, 1759

Кислота
Аш 1761
Тобиаса 1761
Кислотный зеленый 2 1669, 1670
Кислотный зеленый 62 1671
Кислотный красный 13 1669
Кислотный красный 138 1669
Кислотный оранжевый 100 1670

Кислотный фиолетовый 78 1671
Кислотный черный 97 1671, 1672
Коллидины 1730
Комплексы азокрасителей 1946, 2002,
2009
Дру — Пфитцера 1968
железные 2005, 2010
кобальтовые 1949, 1952, 1955, 1962,
1963, 1970, 1981, 1993, 1998, 2002,
2005, 2013, 2015, 2017, 2019
медные 1950, 1954, 1960, 1962, 1982,
1993, 2013, 2016, 2019
никелевые 2011, 2013, 2014, 2019
палладиевые 1953
платиновые 1953
Пфайффера — Шетти 1968
серебряные 1953
стереохимия 1967
титановые 2002
устойчивость 2003, 2005, 2007, 2008
хромовые 1948, 1952, 1953, 1962,
1963, 1965, 1968, 1975, 1998, 1999,
2002, 2005, 2013

Коричневый дисперсный 2073
Коронен 1722, 1737
Копеньль 1673
Коэффициент экстинкции 1818, 1837
Красители
азодисульфидные 1698
азоидные 1932, 2031
азокрасители 1689, 1698, 1867 см.
также Азокрасители
азометиновые 2011
акридиновые 1848, 2031
акриламидные 1917
активные 1682, 1913, 1917
анализ 1711, 1907
антрахиноновые 1666, 1691, 1693,
2031, 2034
ацетатные см. Красители дисперс-
ные
в биологии 1707
в фотографии 1708
гетероциклические 2053
гомоциклические 2034
дисперсные 1679, 1682, 1908, 1920,
2029
дифенилметановые 1848, 1856
для нейлона 1919, 2029, 2040, 2091
полнамидов 2083, 2088
полипропилена 2090
полихлорвинильных волокон
2039
полиэфиров 2029, 2031, 2036,
2039, 2042, 2045, 2048, 2053,
2066, 2074, 2078, 2082, 2088,
2090, 2095

Красители

для синтетических волокон 1678, 1696, 1713, 1939, 2029, 2069
 триацетата целлюлозы 2039, 2042, 2066, 2069, 2073, 2092, 2094
 хлопка 1932, 1952
 шерсти 1913
 идентификация 1711
 индигоидные 1695, 2031
 нитроновые 1699
 карбоцианиновые 1711
 катионные 1680, 1710, 1907
 классификация по цвету 1669
 копрантиновые 1951
 ксантеновые 1711
 кубовые 2031
 купрофениловые 1951
 металлические комплексы 1926, 1946
 металлсодержащие 1680, 1689, 1926, 1946
 метиновые 2086
 мировое производство 1666, 2029
 нафтохиноновые 2091
 нитродифениламинные 2084
 оксаноловые 2088
 основные 1690
 палатиновые 1948
 пищевые 1705
 процинайловые 1689
 прямые 1922
 сернистые 1696
 содержащие 1,3,5-триазинный цикл 1683
 содержащие триазольные кольца 1929
 солацетовые 1666
 стиральные 2086
 сырье 1674
 тиониндигоидные 1695
 трифенилметановые 1856
 феазинные 1848
 флуоресцирующие 2095
 формазановые 2013
 фталениновые 1709
 фталоцианиновые 1699, 1939
 «Хайамы» 1700
 хинофталонные 2090
 цветность 1817, 1834, 1841, 1844, 1859
 цианиновые 1708, 1834, 1844, 1846
 циануровые 1685
 Красно-голубой дисперсный 2034
 Красно-фиолетовый дисперсный 2032, 2051

Красный дисперсный 2032, 2072, 2073
 о-Крезол 1730, 1801, 1802, 1888
 м-Крезол 1793, 1801
 п-Крезол 1789, 1797, 1801
 Крезолы 1726, 1793, 1803
 разделение изомеров 1730
 Крезотовое масло 1726
 Кристаллический фиолетовый 1709, 1858
 Ксиленолы 1726, 1730
 Ксилидины 1730
 Ксилол(ы) 1675, 1723, 1729, 1735, 1805
 гидроксирование 1804
 разделение изомеров 1729
 хлорирование 1768
 Кубовый желтый 27 1705
 Кубовый коричневый 37 1672
 Кубовый красный 31 1694
 Кумол 1795
 Лак-дай 1673
 Лаккаиновые кислоты 1674
 Лапазолы 1689
 Легкое масло 1725, 1726, 1728
 Лейкохинизарин 1692, 2035
 Лутидины 1723, 1730
 Люминесценция 1830
 Малахитовый зеленый 1709, 1856, 1858
 Малоновая кислота 2013
 Масс-спектрометрия 1712
 Медный бензопрочный 1951
 Мезидин 1758
 Мезитилен 1757
 Мероцианины 1836, 1838, 1840, 1843
 Метилантрацены 1722
 3-Метил-4-арилгидразоноизоксазолон-5 1900
 Метилдиазомалоновой кислоты азид 1887
 Метилнафталин 1722, 1723, 1727, 1732
 Метилпиридин 1723
 N-Метилпирролидон 1729
 α-Метилстирол 1796
 N-Метилтаурин 1933
 Метилфенаантрены 1722
 Метилфлуорены 1722
 Метод
 Бьеррума 2005
 валентных связей 1834
 молекулярных орбиталей 1834, 1841
 самосогласованного поля 1843
 Хюккеля 1842, 1852, 1855
 1-(2'-Метоксифенилазо)-2-нафтол 1982, 1990
 2-Метоксифенилдиазоний 1892

п-Метоксифенилдиазония соль 1881
 Мовени 1665
 Моноазокрасители 2063
 Монометилформамид 1729
 Мононитрокрезолы 1757
 Мононитротолуолы 1756
 Монофенилазоферроцен 1910
 Монохлоранилины 1782
 Монохлорфенол 1794
 Найлонтрены 1920
 Нафтазарин 2091
 Нафталин 1721—1725, 1726, 1731, 1736, 1791
 гидроксирование 1802, 1805
 нитрование 1759
 спектр поглощения 1850
 сульфирование 1745
 хлорирование 1770
 Нафталиназопиразолон 1984
 Нафталиндикарбоновые кислоты 1806, 1807
 Нафталилдисульфокислоты 1746, 1749, 1791
 Нафталиновое масло 1726, 1731
 Нафталисульфокислоты 1745, 1746, 1791
 Нафталилд 1714
 2-Нафтиламин-4,8-дисульфокислота 1670
 2-Нафтиламин-6-сульфокислота 1891, 1914
 Нафтиламины 1776, 1788, 2076
 Нафтойная кислота 1806
 α-Нафтол, нитрозирование 1878, 1887
 2-Нафтол 1788, 1791, 1792, 1794, 1797, 1802, 1889
 Нафтолазопиразолон 1984
 2-Нафтол-6,8-дисульфокислота 1892, 1925
 1-Нафтол-4-сульфокислота 1892
 1-Нафтол-5-сульфокислота 1788
 2-Нафтол-6-сульфокислота 1790, 1891
 2-Нафтол-7-сульфокислота 1790
 Нафтолы 1746, 1794, 1802, 1939
 идентификация структуры 1713
 Нейтрогены 1934
 Неолановые красители 1948
 Нефть 1734—1737
 о-Нитроанизол 1778
 n-Нитроанилин 1875
 Нитроантрахинон 1761, 1762
 9-Нитроантрацен 1753
 n-Нитробензойная кислота 1804
 Нитробензол 1755
 восстановление 1773, 1774, 1776, 1781

Нитробензол
 хлорирование 1769
 Нитрование
 антрахинона 1761, 2046
 бензола 1755
 механизм реакции 1751
 нафталина 1759
 толуола 1756
 хлорпроизводных 1758
 о-Нитродифениламин 2084
 Нитрозаминны 1882
 Нитроацидий-ион 1871, 1874, 1884
 Нитроацетат 1874
 Нитрозилсерная кислота 1876, 1881
 Нитрозилхлорид 1871, 1880, 1881, 1884
 Нитрозирующие агенты 1871—1876
 Нитрозобензол 1905, 1910
 1-Нитрозогексин 1884
 n-Нитрозодиметиламин 1828
 Нитрозонидолизины 1883
 Нитрозоафталины 1946
 1-Нитрозо-2-нафтол 2009, 2011
 1-Нитрозо-3-нафтол-6-сульфокислота 2009
 Нитрозоний-ион 1871, 1875, 1876, 1881, 1884
 Нитрозооксидазолы 1946
 5-Нитрозоалициловая кислота 1879
 Нитрозо соединения 1776, 1828, 1877, 1881, 1882, 1884
 n-Нитрозофенилазо-β-нафтол 1954
 Нитрозофены 1877
 Нитромезитилен 1758
 Нитрометан 2013
 Нитронафталин 1759, 1776
 6-Нитро-2-нафтиламин-4,8-дисульфокислота 1924
 Нитроний-катион 1751
 3-Нитро-4-оксибензойная кислота 1757
 3-Нитропиридин 1753
 Нитросоединения 1885
 восстановление 1773
 идентификация 1703
 хлорирование 1769
 Нитросульфокислоты 1783
 Нитротолуол 1756
 гидроксирование 1804
 сульфирование 1741
 хлорирование 1769
 Нитрофенолы 1797
 Нитрохлорбензолы 1758, 1783, 1785
 2-Нитро-4-хлортолуол 1759
 2-Нитро-6-хлортолуол 1769
 Оксадназепин 1912
 Оксизобензолы 1955
 таутомерия 1899

- о-Оксиазокрасители 1992, 1993
 о-Оксиазосоединения 1954, 1991, 1992
 см. также Азокрасители
 4-Оксиакридин 1961
 1-Окси-4-аминоантрахиноны 2035, 2036
 Оксиантрахиноны 1691, 1794, 1802, 2035
 о-Оксиарилазоариларсоновые кислоты 1991
 Оксиарилазоарилсульфамиды 1992
 Оксиарилазоарилсульфонокислоты 1992
 о-Оксиарилазоарилсульфонокислоты 1991
 о-Оксиарилазопиразолоны 1965
 о-Оксиацетофенон 2001
 п-Оксибензойная кислота 1878, 1879
 4-Оксибензотиазол 1961
 Оксифенилы 1793
 Оксиндазолы 2009
 4-Окси-2-метилбензоксазол 1961
 2-Окси-5-метил-2'-карбоксиметоксиазобензол 1993
 2-Окси-3-нафтойная кислота 1940
 3-Окси-2-нафтойной кислоты анилиды 2031
 Оксинитрование 1881
 Оксисоединения, получение 1789, 1792, 1795, 1797, 1801
 1-(2'-Оксифенилаза)нафталин-4-сульфонокислоты замещенные 2005
 1-(2'-Оксифенилазо)-2-нафтиламин 1962
 1-(2'-Оксифенилазо)-2-нафтол 1970, 1980, 2007
 п-Оксифенилдиазоний 1878, 1879
 8-Оксихинолин 1926, 1952, 1959, 1979, 2000, 2001, 2003
 Оксонолы 1835
 Оранжево-коричневый дисперсный 2071
 Оранжевый дисперсный 2036, 2071, 2078
 Оранжевый В 1705
 Основание Шиффа 1987, 2086
 Основной красный 18 1671
 Отбеливающие агенты, флуоресцентные 1711
 Пек 1726, 1734
 Пековый кокс 1727
 Пентаметицианин 1854
 Пентахлоранилин 1784
 Пентахлорнитробензол 1769
 Пентахлорфенол 1794
 Пентахлорфторбензол 1784
 Перегруппировка
 бензидиновая 1778
 Валлаха 1904
 Дакина 1709
 Перилен 1722
 Пестициды 1782
 Пигмент желтый 101 1671
 Пигмент зеленый 12 2009
 Пигмент красный 77 1671
 Пигмент красный 117 1671
 Пигмент прочно-фиолетовый R 1704
 Пигмент фиолетовый 19 1671
 Пигмент фиолетовый 23 1704
 Пигменты 1704
 Пиколин 1723, 1730
 Пиколиновая кислота 2001
 Пиколины 1727, 1730
 Пиоцианин 1854
 Пиразолоны 1888, 1918, 2007, 2067, 2078, 2083
 Пирен 1722, 1733, 1734, 1736
 Придилазонафтолы 1954, 1990
 4-(2'-Придилазо)-резорцин 1963
 Пиридин 1723, 1730, 1925, 2014, 2020
 Пиридиназрезорцин 1990
 Пиридиновые основания 1727, 1730
 Пирокатехин 1789
 Пиромеллитовой кислоты диангидрид 1805
 Пиронин G 1858
 Пицен 1722
 Пищевой оранжевый 1706
 Полнакилбензолы 1885
 Полналоксбензолы 1881
 Полиены 1837, 1846, 1848
 Полипропилбензолы 1797
 Полихлорацетилены 1782
 Поли-1,4-циклогексилендиметилтерефталат 2033
 Полиэтилентерефталат 2033
 Правило четности 1824
 Принцип
 неопределенности 1832
 Паули 1821
 Природный красный 25 1673
 Промывное масло 1726, 1731
 Протонирование 1901
 Профлавин 1866
 Процесс
 Рютгерса 1725, 1728
 Филлипса 1729
 Процилапы 1689, 1949
 Процион желтый R 1685
 Проционовые красители 1949, 1951
 Процион синий 3G 1685, 1686
 Процион яркий красный 5B 1685, 1686
 Прочный бирюзово-синий SW 1699
 Прямой голубой 166 1669
 Прямой желтый 34 1670
 Прямой желтый 50 1670
 Прямой зеленый 28 1669, 1670

- Прямой черный 103 1670
 Прямой черный 104 1671
 Псевдоизоцианин 1859, 1861, 1863, 1866
 Псевдоцианинодид 1827
 Пуицовый SX 1705
 Рапидоген бриллиантовый зеленый N-16G 1939
 Рапидогены 1933
 Реакция(и)
 азосочетания 1666, 1890
 Бухерера 1786
 Вильсмайера 2086
 диазотирования 1666, 1870
 Дильса — Альдера 2092
 переноса диазогруппы 1886
 Фишера — Хелпа 1880
 Резолин желтый 5R 1682
 Резорцин 1789, 1792, 1795, 1797, 1888
 диметиловый эфир 1881
 Ремазолапы 1689
 Ремазол ярко-синий R 1687
 Ремалан ярко-синий B 1686
 Розовый дисперсный 2031, 2032, 2034
 Рубиновый дисперсный 2073, 2074
 Салициловая кислота 1797, 1799, 1879, 1952, 1978, 2000, 2001, 2003
 Салициловый альдегид 2001, 2004
 Салициловый ангидрид 1952
 Сернистый черный 1696, 1700
 Симазин 1685
 Синглет 1821
 Синий гидрол Михлера 1856, 1857, 1858
 Синий дисперсный 2032, 2051
 Сирусовый супра синий 1704, 1951
 Смола каменноугольная 1721
 мировое производство 1724
 переработка 1725, 1726
 хроматограмма 1725
 Соли
 Бунте 1698
 диазоний 1870, 1877, 1879, 1880, 1881, 1883, 1886, 1888, 1891
 пирролдиазония 1882
 Солохромовый фиолетовый R 1977
 Сольвент желтый 2 1682
 Сольвент желтый 30 1669
 Сольвент зеленый 7 1671
 Сольвент красный 18 1669
 Сольвент красный 22 1669, 1670
 Триметилфенфта 1727, 1728
 Спираны гетероциклические 1709
 Сульфенамиды 1935
 Сульфирование 1740, 1893
 антрахинона 1747
 бензола 1743
 механизм реакции 1740
 нафталина 1745
 побочные процессы 1742
 толуола 1744
 Сульфорирующий агент 1740
 Сульфозоль 1697
 Сульфокислоты 1885
 идентификация 1749
 Сульфолан 2077
 Сульфонилазиды 1886
 Сульфониламидразоны 1904
 Сульфонильный катнон 1742, 1743
 Сульфоны 1742, 1743, 1935
 Сунсетовый желтый FCF 1706
 Тартразин 1706
 Таутомерия
 азогидразонная 1957
 оксиазохинонгидразонная 1897
 Теория полярного переходного состояния 1779
 Терефталевая кислота 1804, 1806, 1808
 Тетраброминдиг 1695
 Тетрагидронафталин 1940
 Тетралонсульфонокислоты 1787
 1,2,4,5-Тетраметилбензол 1805 см. также Дурол
 Тетраметилсульфон 1729
 1,2,4,5-Тетрахлорбензол 1766
 Тетрацианотиллен 2090
 Тиадиазолы 2064
 о-Тиаолкокси-о'-оксиазокрасители 1991
 Тиаиндиг 1694, 1695
 Тиафтен 1722, 1723, 1731
 Тиафтенон-3 1888
 Тиаол M 1697
 Толуидины 1730
 Толуиленамины 1782
 Толуиловые кислоты 1801, 1804
 Толуол 1675, 1723, 1729, 1735
 гидроксильное 1802, 1803
 нитрование 1754
 сульфирование 1744
 хлорирование 1767
 2,4-Толуолдисульфокислота 1745
 Толуолсульфонокислоты 1744, 1745, 1789
 п-Толуолсульфонилазид 1887
 Триазены 1933
 1,2,3-Триазолдиазония соль 1888
 Триметилфенилдиазония соль 1881
 Триметилфенолы 1726
 2,4,6-Триметоксифенол 1803
 2,4,6-Тринитроанилин 1876

Тринитробензилхлорид 1768
 Тринитро-*m*-крезол 1757
 Триплет 1821, 1832
 Трисазокрасители 1924, 1928
 Трифенилгидразин 1889
 Трифенилен -1722
 Трихлорбензолы 1766, 1771
 Тропилий-катион 1851

Фенантрен 1722, 1723, 1733
 Фенантридин 1723
 9,10-Фенантролин 1966
 1-Фенилазо-2-амино-8-нафтол 1900
 Фенилазоантролы 1899
 Фенилазоацетанилиды 1900
 Фенилазо- β -нафтиламин 1958
 Фенилазонафтолы 1898, 1906, 1954, 1955, 1985
 3-Фенилазо-2-оксиацетофенон 1958
 Фенилгидроксиламин 1775
n-Фенилендиамин 1902
 Фениллитий 1889
 1-Фенил-3-метил-4-фенилазо-5-пиразолоны 2006
 1-Фенил-3-метил-4-фенилазо-5-тиопиразолоны 2006
 2-Фенилнафталин 1722
 Фенилнитрометан 1756
N-Фенилсалицилиденимин 1955
 Фенилсульфонилазид 1886
 Фенол 1676, 1723, 1725, 1726, 1730, 1789, 1792, 1797, 1889, 1890
 нитрозирование 1877
 синтез 1676, 1795, 1797, 1799, 1801, 1802
 Феноловый красный 1857
 Феноловый синий 1838
 Фенолсульфокислота 1789
 Фиолетовый дисперсный 2031, 2034
 Флуоресцирующий алый 2053
 Флороглюцин 1797
 триметиловый эфир 1881
 Флуорантен 1722, 1723, 1733, 1734
 Флуорен 1722, 1723, 1732
 Флуоресценция 1830, 1863
 Флуорубины 1705
 Формазаны 1946, 2013
 несимметричные 2013
 применение в аналитической технике 2023
 тетраденатные 2018
 триденатные 2014
 Формальдегид 1832
 Формамид 1977
 4-Формилпиразолон 2089
 Форон голубой 1674

Фосфоресценция 1830
 Фотохромные соединения 1709
 Фталевая кислота 1805, 1806, 2003
 Фталевый ангидрид 1805
 Фталоилпирроколин(ы) 1705, 2096
 Фталоцианин 1710, 1826
 меди 1666, 1946, 1952
 никеля 1710
 Фторбензол 1765, 1786
 Фторхлорбензол 1784, 1785
 Фторхлорнитробензолы 1769
 Фуксин 1665
 Фурфурол 1979

Хелатирующий агент 2004
 Хелидамовая кислота 1963
 Хиназолин, спектр поглощения 1850
 Хинаридон 1704
 Хинальдин 1723, 1727, 1732, 2091
 этилоид 1827
 Хинальдиновая кислота 2001
 Хинизарин 1691, 1692, 2035, 2039
 Хинолин 1723, 1732
 Хинолиновые основания 1732
 Хинолиновый желтый 2090
 Хинолиноцианины 1826
 Хинондиазиды 1882, 1887, 1888, 1979
 Хинонмонооксимы 1877, 1878
 Хинофталон 2090
 Хлоранилин 1776, 1784, 1872
 Хлорантин прочный синий 8G 1683, 1684
 2-Хлорантрахион 1784
 Хлорбензол 1765
 амширование 1784
 гидроксилирование 1792
 нитрование 1758
 сульфирование 1740
 хлорирование 1770
 Хлорбромбензол 1786, 1795
 Хлорирование
 бензола 1765
 катализаторы 1764, 1765
 ксилолов 1768
 механизм реакции 1763
 нитросоединений 1769
 толуола 1767
 Хлористый бензил 1768
 Хлористый цианур 1683, 1685, 1688
 Хлорнафталин 1770, 1771, 1772
 аминирование 1784
 гидроксилирование 1793
 Хлорнафталинсульфокислота 1771
 Хлорнафтольные кислоты 1771
 Хлорнитробензолы 1769, 1776, 1783, 1784

o-Хлор-*o'*-оксиазосоединения 1986
 Хлортолуолы 1759, 1767
 1-(2'-Хлорфенилазо)-2-нафтол 1987
 4-Хлорфенилдиазоний 1892
 Хна 1708
 Хризен 1722, 1723, 1733, 1734, 1736
 Хроматография 1907
 Хромофталы 1704

Цвиттерионная структура 1838, 1839
 Церизол прочный розовый RCL 1682
 Цианантрон 1710
 Цианины 1708, 1834, 1844, 1846, 1848
 5-Циано-2-алкиламинобензойные кислоты 1935
n-Цианобензальхлорид 1768
n-Цианобензотрихлорид 1768
 Цианоуксусная кислота 2013
 Цибанон оранжевый R 1701
 Цибанон оранжевый 6R 1684
 Циклобутадиен 1843
 Циклогексан 1675
 Циклопентадениланион 1851
 Циклопентадениллитий 1910

Цинколин, спектр поглощения 1850
 Цитрусовый красный 2 1705

Щавелевая кислота 1978, 2001

Эскулин 1711
 Этаноламин 2001
 2-*N*-Этиламино-5-сульфобензойная кислота 1933
 Этилбензол 1729, 1735
 Этил- α -диазо-*N*-арилсульфонилacetимидаты 1888
 Этилен 1821, 1823, 1825
 Этиленгликоль 1977, 1979
 Этилендиамин 1966
 Этилпиридин 1730
N-Этил-2-хинолиний 1847
 Эффект
 изотопный кинетический 1892
 Коттона 1860

ЯМР-спектроскопия 1712, 1898, 1908

ХИМИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ
ТОМ III

Редактор Л. Б. Мясникова
Техн. редактор З. Е. Маркова
Переплет художника И. М. Сенского
Корректоры: М. З. Басина, Г. А. Рябниина

Сдано в наб. 2/VIII 1973 г. Подп. к печ. 15/I 1974 г. Формат
бумаги 60X90^{1/16}. Бум. тип. № 3. Условн. печ. л. 29. Уч.-изд. л.
33,87. Тираж 4600 экз. Заказ 732. Изд. № 193. Цена 3 р. 63 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, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29