

THE CHEMISTRY  
OF SYNTHETIC  
DYES

VOLUME VI

Edited by K. VENKATARAMAN

National Chemical Laboratory Poona, India

ACADEMIC PRESS · 1972  
NEW YORK AND LONDON

ХИМИЯ  
СИНТЕТИЧЕСКИХ  
КРАСИТЕЛЕЙ

ТОМ VI

Под редакцией К. ВЕНКАТАРАМАНА

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

Под редакцией проф. Л. С. ЭФРОСА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ 1977

**Химия синтетических красителей. США, 1972.**  
Под ред. К. Венкатарамана. Том VI. Пер. с англ.  
под ред. Л. С. Эфроса. Л., «Химия», 1977.

Предлагаемая монография — продолжение известного советскому читателю издания, вышедшего в 1956—1975 гг. Авторы книги — крупнейшие специалисты из разных стран мира.

В монографии рассмотрены активные красители, привлекающие внимание простотой применения, яркостью и разнообразием цветов и оттенков, повышенной прочностью к различным видам обработки. Впервые на русском языке публикуются исчерпывающие обзоры по оптическим отбеливателям, имеющим большое практическое значение, и по красителям для волос.

Книга представляет собой ценное пособие для научных и инженерно-технических работников многих отраслей химической и легкой промышленности, занятых синтезом, исследованием и применением синтетических красителей. Она может быть полезна также преподавателям, аспирантам и студентам вузов соответствующих специальностей.

464 стр., 40 табл., список литературы 2114 ссылки.

X  $\frac{31408-026}{050(01)-77}$  26-77

© Перевод на русский язык, издательство «Химия», 1977

## ХИМИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

### Т. VI

Редактор Л. Б. Мясникова  
Технический редактор Ф. Т. Черкасская  
Корректор А. А. Борисенкова

ИБ № 327

Сдано в наб. 25.03.77. Подп. в печ. 8.09.77. Формат бумаги 60X90/16. Бумага тип. № 3.  
Печ. л. 29,0. Уч.-изд. л. 32,92. Тираж 4000 экз. Зак. № 542. Изд. № 1149. Цена 3 руб. 70 коп.

Издательство «Химия», Ленинградское отделение  
191186, Ленинград, Д-186, Невский пр. 28

Ордена Трудового Красного Знамени  
Ленинградская типография № 2 имени Евгения Соколовой  
Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР  
по делам издательства, полиграфии и книжной торговли.  
199052, Ленинград, Д-52, Измайловский проспект, 29.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений	9
Предисловие к русскому изданию	11
Предисловие к английскому изданию	13
<b>Глава I. Подвижные группы активных красителей (Е. Зигель)</b>	<b>15</b>
Связь активных групп с красителем	18
Алифатические носители активных групп	18
Ароматические носители активных групп	67
Гетероциклические носители активных групп	70
Активные группы — производные кислот	121
Активные группы — производные формальдегида	127
Прочие активные группы	137
Красители с несколькими активными группами	137
Раздельное применение красителей и активных компонент	141
Подвижные атомы или группировки	147
Литература	147
<b>Глава II. Хромофорные системы активных красителей (К.-Х. Шюнде-хютте)</b>	<b>158</b>
Синтез активных красителей	158
Азокрасители	159
Продукты азосочетания с пиразолонами и другими циклическими или ациклическими енолами и енаминами	159
Продукты азосочетания ароматических аминов	171
Продукты азосочетания фенолов и нафтолов	181
Продукты азосочетания аммионафтолов	185
Металлсодержащие красители	197
Антрахиноновые красители	223
Фталоцианины	231
Прочие активные красители	239
Литература	241
<b>Глава III. Применение и свойства активных красителей (Д. Хильдебранд)</b>	<b>245</b>
Возникновение связи красителя с волокном	245
Основные требования, предъявляемые к волокну	245
Основные требования, предъявляемые к красителю	258
Процесс крашения как гетерогенная реакция	277
Условия применения	295
Разрушение связи красителя с волокном	308
Доказательства существования ковалентной связи красителя с волокном	314
Целлюлозные волокна	314
Шерсть и полиамидные волокна	318
Литература	319

Глава IV Флуоресцентные отбеливающие агенты (Г. Голд) . . . . .	329
Общие вопросы . . . . .	329
Флуоресцентные отбеливающие агенты как красители . . . . .	329
Связь между ультрафиолетовым поглощением и оптическим отбеливанием . . . . .	330
Применение флуоресцентных отбеливающих агентов . . . . .	333
Классификация флуоресцентных систем и флуоресцентных отбеливающих агентов . . . . .	336
Производные стильбена . . . . .	337
Получение монозамещенных производных стильбена . . . . .	343
Получение дизамещенных производных стильбена . . . . .	359
Производные кумарина . . . . .	375
Производные карбостарила . . . . .	376
Производные 1,3-дифенилпипразолина . . . . .	380
Производные нафталимида . . . . .	382
Арилазол-2-ильные производные . . . . .	383
Методы получения . . . . .	384
Арилазол-2-ильные производные монокарбоновых кислот . . . . .	391
Арилазол-2-ильные производные дикарбоновых кислот . . . . .	399
Метиниовые производные . . . . .	403
Различные флуорофорные системы . . . . .	403
Пирены . . . . .	404
4,5-Диарилимидазолонны . . . . .	405
Пиразолохинолины . . . . .	407
Бензидисульфоны . . . . .	407
Применение флуоресцентных отбеливателей . . . . .	409
Оценка эффекта оптического отбеливания . . . . .	410
Анализ флуоресцентных отбеливающих агентов . . . . .	411
Колористический метод . . . . .	411
Хроматографический метод . . . . .	412
Литература . . . . .	

Глава V. Красители для волос (Д. Ф. Корбетт) . . . . .	420
Оксидационные красители для волос . . . . .	422
Крашение оксидационными красителями . . . . .	424
Химия оксидационного крашения . . . . .	427
Аутооксидационные красители для волос . . . . .	433
Синтез . . . . .	436
Химия аутооксидационного крашения . . . . .	438
Металлические комплексы красителей . . . . .	441
Красители для прямого крашения волос . . . . .	442
Нитрокрасители . . . . .	442
Антрахиноновые красители . . . . .	449
Нафтохиноновые красители . . . . .	453
Азокрасители . . . . .	453
Крашение волос с помощью переносчиков . . . . .	455
Активные красители . . . . .	456
Литература . . . . .	458
Предметный указатель . . . . .	461

## 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. Нитроокрасители
X. Нитрокрасители
XI. Азокрасители. Общая характеристика
XII. Моноазо- и дисазокрасители
XIII. Протравные азокрасители
XIV. Строение металлических комплексов красителей
XV. Триазо- и полназокрасители
XVI. Производные мочевины и циануровой кислоты
XVII. Прямые красители для хлопка, упрочняемые на волокне
XVIII. Пиразолоновые красители
XIX. Триазоловые красители
XX. Стьюбенные красители
XXI. Азокрасители для ацетатного шелка
XXII. Азодные красители

## СОДЕРЖАНИЕ ТОМА II

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

Именной указатель  
Предметный указатель  
Указатель красителей

## СОДЕРЖАНИЕ ТОМА III

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

## СОДЕРЖАНИЕ ТОМА IV

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

## СОДЕРЖАНИЕ ТОМА V

- I. Нафтохиноновые красители и пигменты
  - II. Кислотные антрахиноновые красители
  - III. Антрахиноновые кубовые красители
  - IV. Фталоцианины
  - V. Фталогеиновые красители
  - VI. Органические пигменты
- Предметный указатель

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

## Производственные компании

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

NSK	Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka, Japan
OBM	Otto B. May, Inc., Newark, New Jersey
PCC	Peerless Color Co., Passaic, New Jersey
PHO	Phoenix Color & Chemical Co., Paterson, New Jersey
Pitt	Pittsburgh Coke & Chemical Co., Puttsburgh, Pennsylvania
RL	Rohner 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
Vond	N. V. Fabriek van Chemische Producten, Vondelingenplaat, Holland
Whitten	H. A. Whitten Co., New York
YDC	Yorkshire Dyeware & Chemical Co. Ltd., Leeds, England

## ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Изданием шестого тома «Химии синтетических красителей» заканчивается публикация на русском языке уникальной монографии под редакцией действительного члена АН СССР и Индии профессора К. Венкатарамана. Монография охватывает мировую литературу по 1970 г. включительно.

В настоящем томе публикуются обзоры по активным красителям, оптическим отбеливателям и красителям для волос. Последние два обзора по техническим причинам перенесены сюда из пятого тома английского издания.

Активные красители, которым посвящены первые три главы, — сравнительно новый класс органических красителей, первые образцы которых появились в продаже в 1956 г. Большие преимущества этих красителей, особенно по прочностным характеристикам и яркости оттенков, привлекли к ним внимание исследователей. За полтора десятилетия появилось больше тысячи патентов, множество статей и книг. В настоящее время активные красители различного строения выпускаются во многих странах и широко используются для крашения и печати.

Оптические отбеливатели (гл. IV) также являются новым разделом химии красителей. Широкое их использование началось в 50-х годах. В химической литературе на русском языке предлагаемая глава — первый полный обзор достижений в этой области, имеющей большое практическое значение.

В гл. V рассмотрены красители для волос, являющиеся в большинстве случаев аутооксидационными красителями.

Перевод на русский язык гл. I выполнен Р. С. Карлинской, гл. II, III и V — Э. М. Познанской и гл. IV — Л. Н. Захаровым.

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

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

*Л. С. Эфрос*

## ПРЕДИСЛОВИЕ К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

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

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

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

Дополнительные тома предназначаются в первую очередь для химиков и технологов, работающих в области синтеза красителей, однако большинство глав представляет собой обзоры по

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

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

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

*К. Венкатараман*

Национальная химическая лаборатория, Пуна, Индия

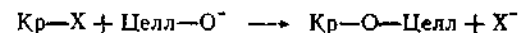
## ПОДВИЖНЫЕ ГРУППЫ АКТИВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

*Е. Зигель*

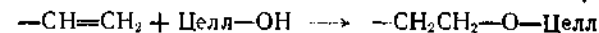
Научно-исследовательская лаборатория красителей Леверкузен, ФРГ

I и II тома «Химии синтетических красителей» были изданы в 1952 г., когда об активных красителях еще ничего известно не было, поэтому главы, посвященные этим красителям, приобретают особую значимость. Сведения о них впервые появились в 1963 г. в дополнительном томе *CI*. Первый активный краситель для хлопка был предложен *ICI* в 1956 г., хотя представления о возможности химического взаимодействия между целлюлозой и красителем сложились, по-видимому, уже в 1895 г., когда Крос и Бивен осуществили этерификацию целлюлозы бензоилхлоридом, нитрование в бензольное кольцо и последующие реакции восстановления, диазотирования и азосочетания с компонентами типа диметиланилина. Краткий очерк, посвященный истории развития активных красителей, можно найти в III томе.

Название «активный краситель» обычно относится к красителю для хлопка, так как в основном эти красители применяются для крашения хлопка и вискозы. Молекула активного красителя содержит либо подвижную группировку X, за счет которой в присутствии водной щелочи может происходить нуклеофильное замещение гидроксигруппой целлюлозы



либо активированную C=C-связь, к которой присоединяются гидроксигруппы целлюлозы



Образующееся при этом соединение «краситель-волокно» представляет собой простой или сложный эфир; свойства и степень устойчивости этой связи определяются характером активной группы. Структурные формулы и торговые названия основных типов активных красителей приведены в табл. I.

Таблица 1

## Основные типы активных красителей

Формула	Торговое название	Фирма	Год выпуска
Для целлюлозы			
	Процион	ICI	1956
	Процион H Цибакрон	ICI CIBA	1957 1957
$Kp-SO_2CH_2CH_2OSO_3Na$	Ремазол	Hoechst	1958
	Реактон Дримарен	Geigy Sandoz	1959 1959
	Левафикс E	Bayer	1961
	Левафикс P	Bayer	1966
	Реактофил	Geigy	1968
	Примазин P	BASF	1964

Продолжение

Формула	Торговое название	Фирма	Год выпуска
	Элизан	Franccolor	1963
$Kp-SO_2NHCH_2CH_2OSO_3Na$	Левафикс	Bayer	1958
$Kp-NHCOCH_2CH_2SO_2C_6H_5$	Солидазол	Cassella	1964
Для шерсти и полиамидных волокон			
$Kp-NHCOCH=CH_2$ [металлические комплексы (1:2)]	Процилан	ICI	1964
$Kp-NHCOCH(Br)CH_2Br \xrightarrow{-HBr} Kp-NHCOC(Br)=CH_2$	Ланазол	CIBA	1966
	Верофикс Дрималан F	Bayer Sandoz	1970 1970

Известны активные красители, которые взаимодействуют с целлюлозой в кислой среде. Были разработаны методы, предусматривающие взаимодействие красителей, содержащих amino- или другие нуклеофильные заместители, с целлюлозой в присутствии соединений, способных образовать промежуточную связь с ней. Практическое значение этих красителей невелико, тем не менее в обзор они включены.

Некоторые из активных красителей для хлопка нашли применение, правда ограниченное, и в качестве красителей для шерсти и родственных волокон (см. табл. 1). Эти красители имеют мало преимуществ перед кислотными и хромовыми в отношении стойкости к мокрым обработкам, яркости или разнообразия оттенков. И все же применение этих красителей оправдано их превосходной устойчивостью к многократным мокрым обработкам, особенно для



безусадочной шерсти. Кроме того, процедура крашения активными красителями проще, чем хромовыми (о получении активных красителей и их использовании см. гл. II и III)\*.

## СВЯЗЬ АКТИВНЫХ ГРУПП С КРАСИТЕЛЕМ

### АЛИФАТИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ АКТИВНЫХ ГРУПП

#### Замещенные алканмонокрбоксамиды

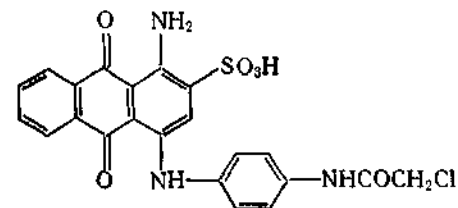
**Замещенные ацетамиды.** Супрамин оранжевый R — продукт сочетания диазотированного анилина с хлорацетил-1-кислотой, выпущенный в 1930 г., явился, по-видимому, первым красителем, в котором способность хлорацетильной группировки к взаимодействию с кератином шерсти использовалась для повышения прочности к мокрым обработкам. В дальнейшем были получены и другие красители такого типа [2, 2а, 3], однако они недостаточно хорошо закрепляются на шерсти. Исключение составляют металллические комплексы (1:2) типа процилановых [4], которые уже сами по себе обладают высоким сродством к этому волокну.

\* Недавно было изучено канцерогенное действие 10 промышленных марок активных красителей. Исследования, проводившиеся на двух видах животных — мышах и крысах чистых линий, показали, что 7 красителей — Активный желтый 43Т (Ремазоловый желтый G), Активный желтый 2К, Активный голубой 43 (Проционовый голубой HBS), Активный золотисто-желтый КХ (Проционовый желтый RS), Активный ярко-голубой КХ (Проционовый ярко-голубой RS), Активный ярко-красный 2С (Проционовый ярко-красный H3BS), Активный ярко-красный 3СХ (Проционовый ярко-красный 5BS) — вызывают образование сарком и таким образом обладают канцерогенным действием. Из оставшихся трех красителей два — Активный черный 4СТ (Ремазоловый черный В) и Активный ярко-голубой 2КТ (Ремазоловый ярко-синий R) — подозрительны в отношении канцерогенности, и только Активный ярко-фиолетовый 2КТ (Ремазоловый красно-фиолетовый R) неактивен. (См. Г. Б. Плис. В кн.: Вредные вещества в промышленности. Т. II. Изд. 7-е. Л., «Химия», 1977, с. 522).

Приведенные данные свидетельствуют об очень большой вероятности канцерогенного действия активных красителей на животных. Хотя эти результаты и нельзя безоговорочно переносить на людей, из них вытекает необходимость безусловного и жесткого отбора активных красителей для промышленного производства не только по техническим показателям, но и по физиологическому действию. Этого, к сожалению, до сих пор не делалось.

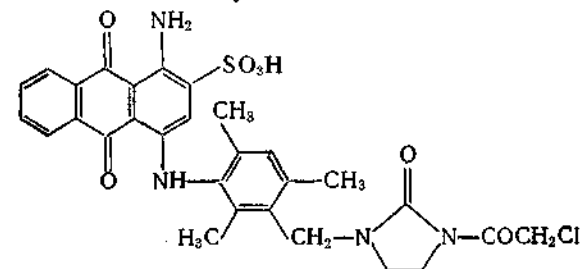
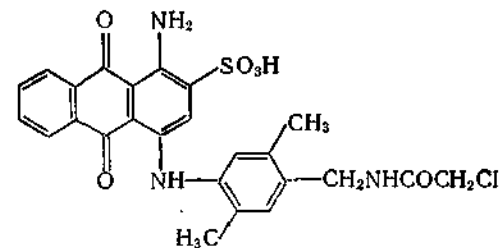
Совершенно ясно, что носителем канцерогенного действия этого класса красителей является структура и реакционная способность активной группы. Так, уже из приведенных данных видно, что красители, содержащие остаток цианурхлорида, и особенно дихлортриазина, значительно более опасны, чем красители с β-сульфоксипропилсульфонильной группой. Строение остальной части молекулы оказывает влияние потому, что оно обеспечивает «доставку» активной группы в определенные участки организма. Поэтому при отборе активных красителей для практического использования наибольшее внимание должно быть уделено структуре активной группы. Как видно из приводимого в книге материала, выбор таких групп достаточно велик. — Прим. редактора.

Крашение целлюлозных тканей красителями, содержащими хлорацетамидогруппы, например

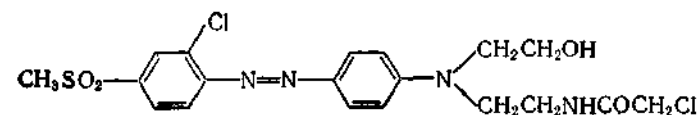


было впервые описано в 1957 г. [5, 6]. Однако степень фиксации на целлюлозе красителей с хлорацетамидной группой недостаточна.

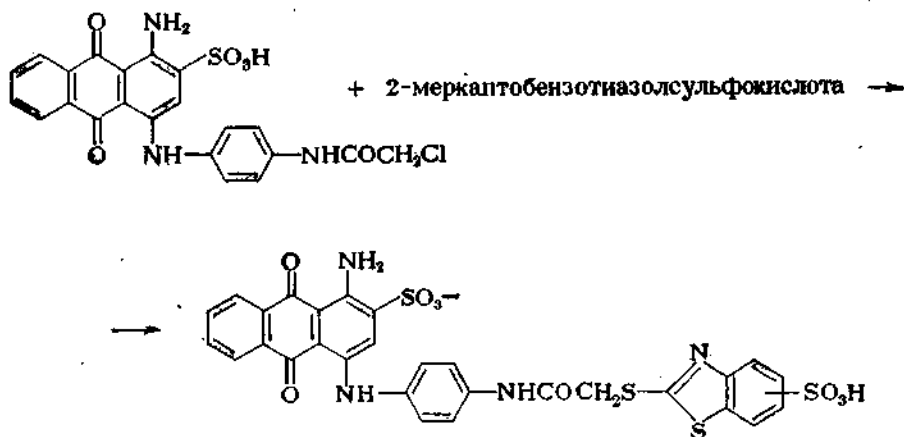
Для синтеза этих соединений применяют не только ацилирование красителей, содержащих amino- [2] или сульфонидамогруппы [4], например, хлорацетилхлоридом, но зачастую вводят в бензольное кольцо молекулы красителя, по реакции Черняк — Эйхорна, хлорацетамидометиленовую группу действием N-метилолхлорацетамида в растворе 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [3] или соответствующего производного N-хлорацетилэтиленмочевинны [6а]



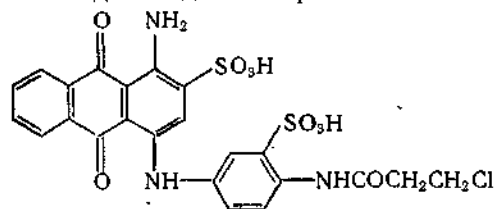
Активные дисперсные красители для полиамидных волокон получают такими же способами [7], при этом можно хлорацетилировать и аминогруппы в алифатической части цепи [8]



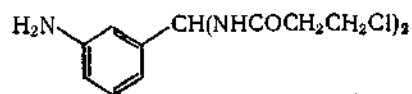
Чаще всего в качестве подвижной группировки, связанной с ацетамидным остатком, выступает галоген. Используются также четвертичные аммониевые группы в красителях, не содержащих сульфогрупп, например [9]  $Kp-NHCOCH_2-N^+(CH_3)_3Cl^-$ , а также сульфонилоксигруппы  $-CH_2NHCOCH_2OSO_2C_6H_4CH_3$  в активных красителях для шерсти [10] и остатки меркаптанов, дитиокарбаматов, тиоцианатный радикал [11]



**Замещенные пропионамиды.** β-Галогенпропионамиды. В 1953 г. были получены активные красители для шерсти [2], содержащие β-хлорпропионамидогруппы. В связи с тем что в большинстве случаев эти красители обнаруживают малое сродство к целлюлозному волокну и очень хорошо растворяются в воде, их стали с 1956 г. применять для ходового крашения и печати [5, 12—15]



Вскоре были получены активные красители для целлюлозы, содержащие две алифатические галогенациламидогруппы [16, 17]. Синтез, например

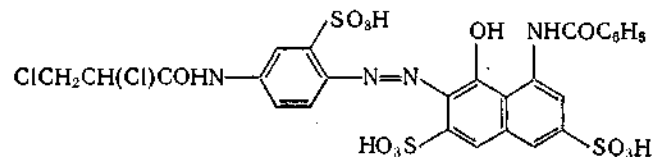


осуществляется конденсацией 3-нитробензальдегида с 2 моль β-хлорпропионамида в присутствии сильных кислот [17a] с последующим восстановлением нитрогруппы [17].

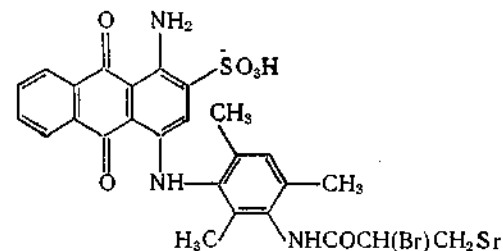
В некоторых публикациях [12—15] высказывается предположение, что в реакцию с гидроксильными группами целлюлозы вступает не остаток β-галогенпропионамида, а акриламидный, который образуется из него в результате отщепления галогенводорода в присутствии щелочи. Однако количественное отщепление галогенводорода происходит только в очень жестких условиях, например [18] при нагревании с раствором соды. Поэтому Цоллингер с сотрудниками предполагают, что в этом случае происходит прямое нуклеофильное замещение галогена анионом целлюлозы по  $S_N2$ -механизму.

Несколько позднее остатки β-галогенпропионамида стали вводить в состав активных комплексов красителей (1:2) для шерсти [19].

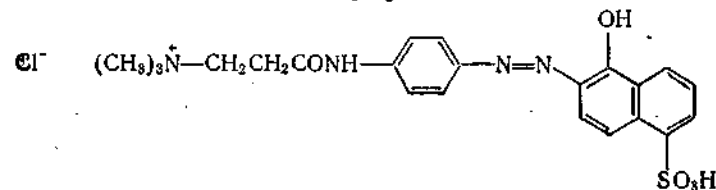
α,β-Дигалогенпропионамиды были введены в молекулы красителей [20] для целлюлозы, выпущенных в 1957 г., например



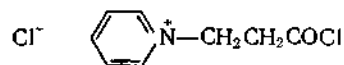
Позднее некоторые из них (ланазоловые), например краситель красновато-синего цвета [21], были предложены и для шерсти



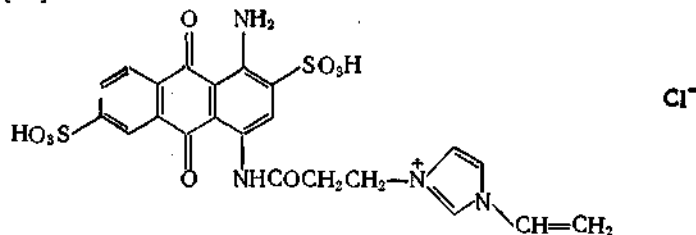
**β-Аммиопропионамиды.** В 1959—1960 гг. было обнаружено, что в результате замещения галогена в β-положении четвертичной аммониевой группой получают красители, вполне пригодные для крашения целлюлозы. Получаются они либо действием какого-нибудь третичного амина на соответствующие β-хлорпропионамидные красители [22], либо сочетанием соответственно замещенных диазо- и азокомпонент [23]



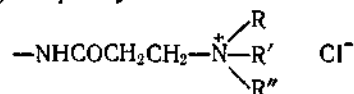
Они могут быть получены и ацилированием, например, аминопроизводных тетразапорфиновых красителей *N*-(2-хлоркарбонил)-этилпиридиний хлоридом [24]



Использовался в качестве третичного основания и *N*-винилимидазол [25]



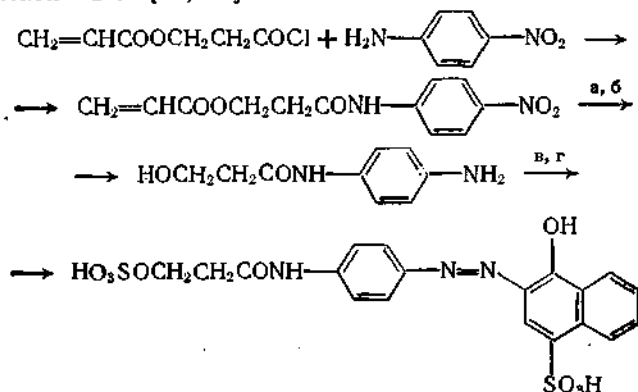
Позднее [26, 27] были предложены красители, содержащие в качестве активной группировку



R, R', R'' — углеводородные остатки

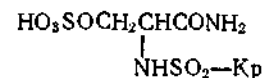
В частности [27], имелись в виду основные красители с одной гидрофильной группой — четвертичной аммониевой.

$\beta$ -Сульфоксипропионамиды. В обзоре [28] впервые была упомянута группировка  $-\text{NHCOC}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{H}$ . После освоения удобного промышленного метода получения  $\beta$ -сульфоксипропионамидов [29] было начато в 1961 г. производство красителей типа примазиновых [30, 31]

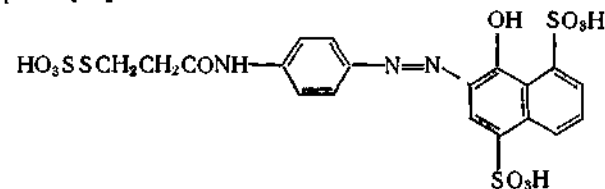


а — гидролиз, б — восстановление, в — этерификация, г — диазотирование и сочетание

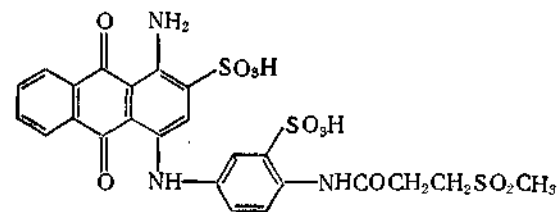
В одном из вариантов связь активной группы с красителем осуществляется за счет сульфонидагруппы, а не карбамидной [32]



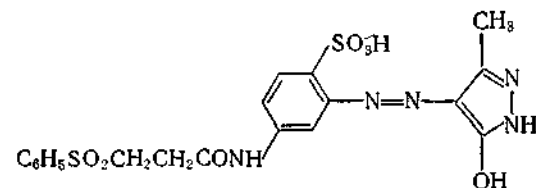
Следует, наконец, упомянуть об аналогичных  $\beta$ -сульфотиопропионамидных красителях, которые легко получают из соответствующих  $\beta$ -галогенпропионамидных при действии тиосульфата и находят применение в качестве активных красителей для целлюлозы и шерсти [33]



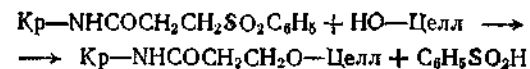
$\beta$ -Сульфонилапропионамиды. Подвижная сульфонильная группа впервые была использована для введения в молекулу антрахиноновых красителей типа



а также соответствующих азо- и фталоцианиновых красителей [34—36]. В 1964 г. были синтезированы солидазоловые красители [37], предназначенные главным образом для печати, например



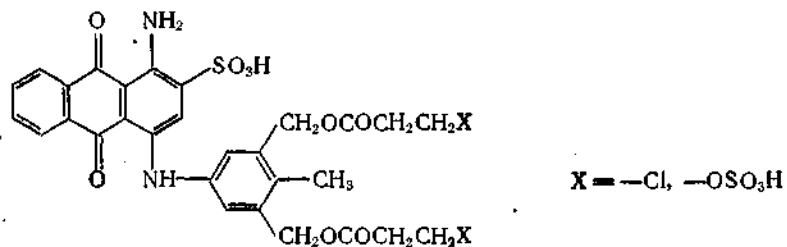
При взаимодействии их с целлюлозой происходит отщепление бензолсульфиновой кислоты





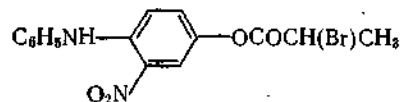
### Замещенные алканмонокрбоксилаты

К ним относится, например, активный краситель синего цвета для целлюлозы [43]



Эфирная связь, присоединяющая остаток пропионовой кислоты, под влиянием щелочной реакции волокна или при обработке кипящей водой частично гидролизуется. Поэтому краситель плохо фиксируется на волокне и нестойк к мокрым обработкам.

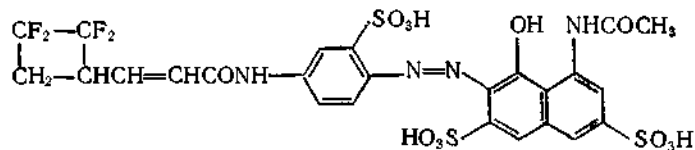
Однако в условиях более мягких, например при крашении шерсти активными дисперсными красителями типа [44]



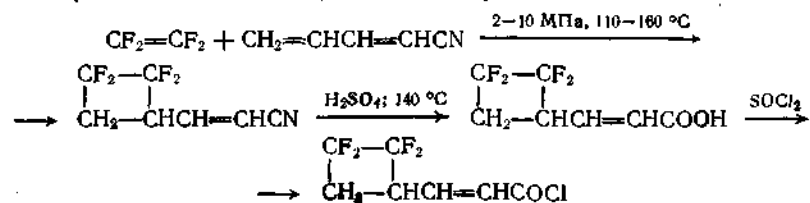
устойчивость эфирной группировки к гидролизу достаточно велика. Тем не менее красители этого типа практического значения не приобрели.

### Замещенные циклоалканкарбоксамиды

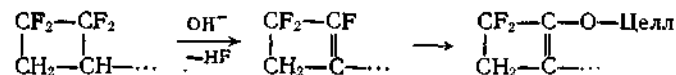
**Фторциклобутанкарбоксамиды.** Эти соединения, имеющие большое практическое значение и интересные с теоретической точки зрения, были впервые получены в 1963 г. [45]



Основные компоненты синтезируют из тетрафторэтилена и акрилонитрила или 1-цианобутадиена [46]

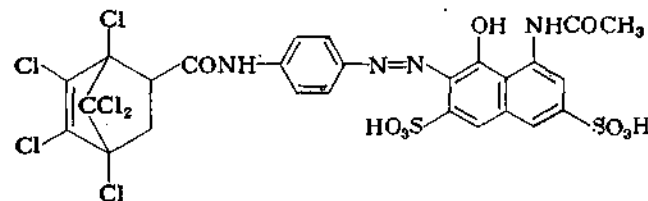


В процессе крашения происходит отщепление HF и затем нуклеофильное замещение анионами целлюлозы оставшегося при двойной связи атома фтора



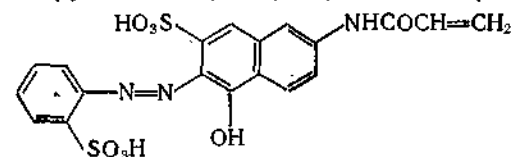
Красители этого типа, полученные из  $\beta$ -(2,2,3,3-тетрафторциклобутил)акрилоилхлорида, количественно фиксируются на целлюлозе, если крашение ведется из разбавленных растворов при 60–80 °С. Окраски получаются очень прочными к стирке и оказываются стойкими при последующем крашении смешанных тканей в кислой среде. Карбамидный мостик, образующийся при взаимодействии с 2,2,3,3-тетрафторциклобутанкарбонилхлоридом, сравнительно легко гидролизуется, и окраска получается недостаточно прочной к мокрым обработкам [46].

**Прочие циклоалканкарбоксамиды.** Продукты присоединения, полученные в результате гладко протекающей реакции гексахлорциклопентадиена и акриловой или малеиновой кислоты, а также их производных, выделяются в виде хлорангидридов или ангидридов и представляют собой активные компоненты [47] для синтеза красителей



### Алкенмонокрбоксамиды

**Акриламиды и кротонамиды.** Активные красители, содержащие акриламидные группы, например краситель оранжевого цвета

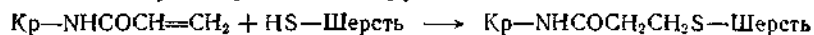


реагируют с волокном так же медленно, как и  $\beta$ -хлорпропионамидные. Они сравнительно мало пригодны для крашения целлюлозы из разбавленных растворов, но применяются для плюсования и особенно печати. Щелочные пасты для печати отличаются повышенной устойчивостью.

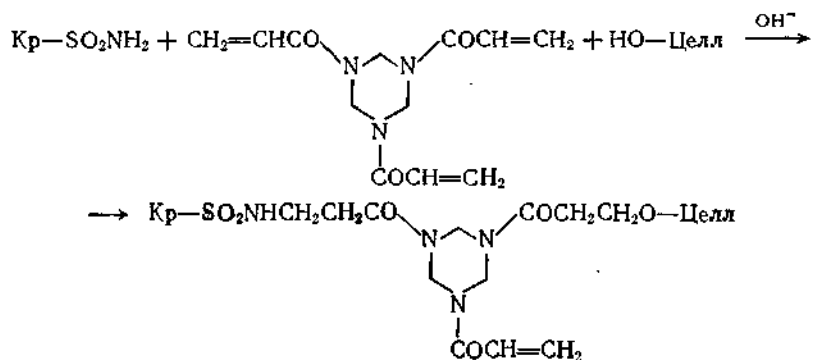
Еще менее реакционноспособной является кротонамидная группировка. Обе эти группы активных красителей впервые были описаны в 1957 г. [13, 48–50].

Акриламидные активные красители не используются для крашения целлюлозы, однако приобрели известность в качестве красителей для шерсти [17, 51—53]. Особо следует отметить процилановые красители — металлические комплексы (1:2), содержащие эту активную группу [19, 43, 54].

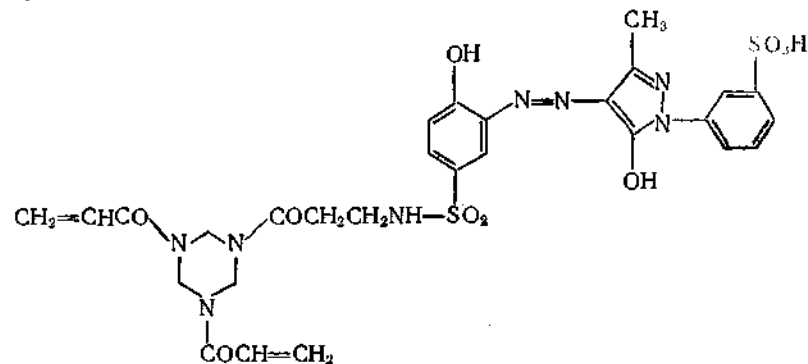
По прочности окрасок они не уступают хромировочным, так как более 80% абсорбированного на волокне красителя связывается химически с нуклеофильными группами белков



Активные акриламидные группировки входят также в состав полифункциональных связующих компонент (например, триакрилоформаль), посредством которых осуществляется взаимодействие с целлюлозой базазольных красителей, содержащих подвижные атомы водорода, например в сульфонамидном остатке, и не содержащих активных группировок [56]



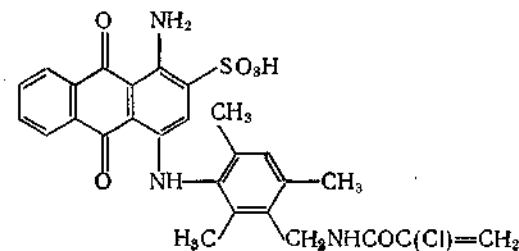
Триакрилоформаль легко получается из акрилонитрила и параформальдегида [57]. Практически менее интересными оказались красители, содержащие остаток триакрилоформаль в качестве активной группы, например комплекс с кобальтом (1:2) соединения следующего строения желто-коричневого цвета [58]:



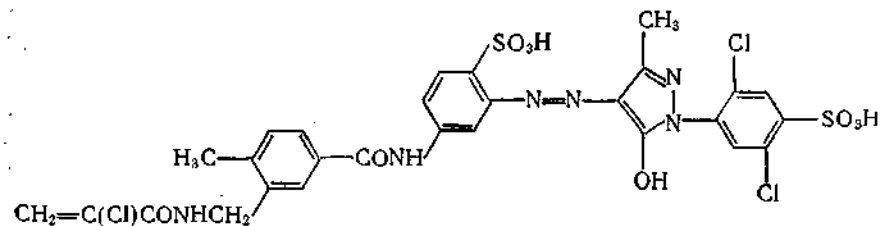
**Замещенные акриламиды. Галогенакриламиды.** Разнообразные моно-, ди- и тригалогенакриламиды (зачастую в комбинации с незамещенными акриламидами) были предложены в качестве активных красителей, предназначенных для крашения главным образом шерсти. Галогенакрильная группировка с красителем может связываться и сульфонамидным мостиком [4, 59]:  $\text{Kp}-\text{SO}_2\text{NHCOC}(\text{Cl})=\text{CCl}_2$ .

Среди активных красителей с галогенакриламидными группами встречаются азо- и антрахиноновые [21], а также металлические комплексы (1:2) [4, 54, 59]. Из антрахиноновых красителей содержащие  $\alpha$ -бромакриламидную группу особенно хорошо фиксируются на шерсти [21].  $\alpha, \beta$ -Дихлоракриламидопроизводные известны в ряду азо-, антрахиноновых и фталоцианиновых красителей [60a]  $\text{Kp}-\text{NHCOC}(\text{Cl})=\text{CHCl}$ .

В результате конденсации галогенакриламидов и формальдегида или его производных с красителями, способными к электрофильному замещению [61], в том числе и с металлическими комплексами (1:2) [62], были получены красители, содержащие галогенакриламидометиленовые группы

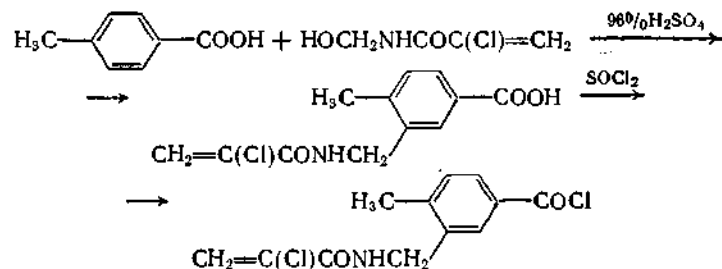


Активные галогенакриламидные группировки фигурируют в составе ряда красителей для целлюлозы [13, 48, 22, 63, 64]. Среди содержащих  $\beta, \beta$ -ди- и  $\alpha, \beta, \beta$ -тригалогенакриламидные остатки [63] следует отметить красители  $\text{Kp}-\text{NHCOC}(\text{R})=\text{CCl}_2$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{Cl}$ ), способные реагировать как винилолы галогенкарбоновых кислот, а также [64] соединения типа



у которых сродство к целлюлозе и красящая способность возрастают, если между молекулой красителя и  $\alpha$ -галогенакриламидным

остатком находится бензамидная группа. Их синтезируют по следующей схеме:



Далее хлорангидрид используют для ацилирования красителей, содержащих аминогруппы.

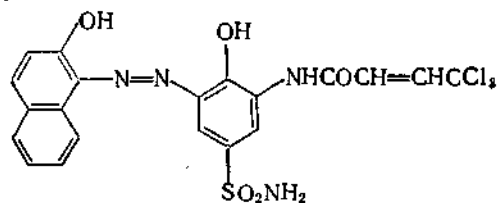
Красители для целлюлозы, а также полиамидные дисперсные красители, содержащие галоген- и дигалогенакриламидные остатки, практического интереса не представляют [65].

Прочие замещенные акриламиды. Помимо  $\beta$ -сульфонилпропионамидных красителей описаны [35, 36] и акриламидные, содержащие в  $\beta$ -положении эфирные, тиоэфирные, сульфоновые или сульфоксидные группировки. При взаимодействии таких красителей с волокном гидроксигруппы целлюлозы могут присоединиться по двойной связи в активных группах, а также замещать остаток X в  $\beta$ -положении.  $\text{Kp}-\text{NHCOC}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{X}$  ( $\text{X} = -\text{OR}, -\text{SR}, -\text{SOR}, -\text{SO}_2\text{R}$ ).

**Замещенные кротонамиды.** Активные красители для целлюлозы, содержащие  $\beta$ -хлор- или  $\beta$ -бромкротонамидные остатки,  $\text{Kp}-\text{NHCOC}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{X}$ , а также  $\alpha, \beta$ -дихлоркротонамидные,  $\text{Kp}-\text{NHCOC}(\text{Cl})=\text{C}(\text{Cl})\text{CH}_3$  давно известны [66—69] и по активности не уступают  $\beta$ -галогенакриламидным красителям.

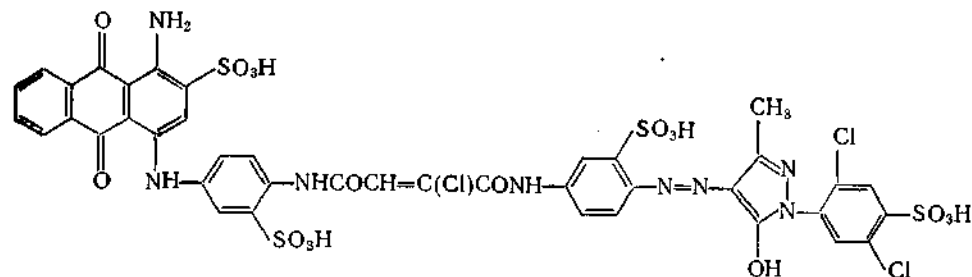
Активность  $\gamma$ -галогенкротонамидных группировок [65, 70]  $\text{Kp}-\text{NHCOC}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$  определяется их способностью, с одной стороны, присоединяться по двойной связи, а с другой — реагировать по типу винилогов хлорацетамида.

Аналогичным образом действуют обладающие, однако, более гидрофобными свойствами  $\gamma, \gamma, \gamma$ -трихлоркротонамидные группировки, входящие в состав металлических комплексов (1:2) для крашения шерсти [71, 72]. Примером может служить краситель оттенка бордо, представляющий собой комплекс с кобальтом [72] следующего строения:

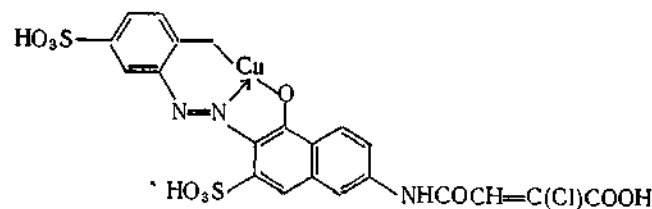


## Алкендикарбоксамиды

**Дикарбоксамиды.** Реакция взаимодействия двух молекул разных красителей, содержащих аминогруппы, например желтого и синего, с дихлорангидридом хлорфумаровой кислоты приводит к образованию активных красителей зеленого цвета, обладающих большой субстантивностью при минимуме балласта [73], так как в этом случае остаток дихлорангидрида хлорфумаровой кислоты является одновременно и активной, и связующей группировкой, т. е. выполняет ту же функцию, что цианурхлорид



**Монокарбоксамиды.** При ацилировании красителя, содержащего аминогруппу, хлормалениновым ангидридом (вместо дихлорангидрида хлорфумаровой кислоты) образуются моноамидокарбоновые кислоты, например [74]



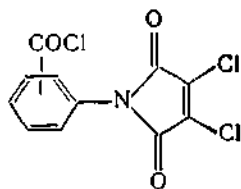
которые применяются для плюсовочного крашения целлюлозного волокна.

Группировка  $\text{Kp}-\text{NHCOC}(\text{Cl})=\text{CHCOOH}$ , не содержащая галогена, впервые фигурировала в составе красителей для целлюлозы [13], а затем — в составе металлических комплексов красителей (1:2), предназначенных для крашения шерсти [75].

Позднее были запатентованы галогентриазининовые красители, содержащие в качестве дополнительных активных группировок моноамиды алкендикарбоновых кислот [76].

**Циклические галогенмаленинимиды.** Предложенный Сумитомо способ получения активных красителей предусматривает ацилирование красителей, содержащих аминогруппы, хлорангидридами

карбоновых или сульфокислот — производных *N*-арилгалогенмалеинимидов (или галогенсукцинимидов), например [76а]

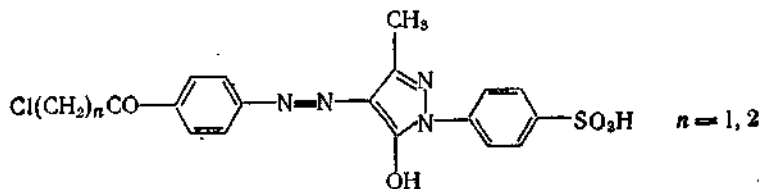


### Алкинкарбоксамиды

В патенте [48], посвященном главным образом акриламидным красителям, упомянут в качестве активной компоненты хлорангидрид пропиоловой кислоты  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{COCl}$ .

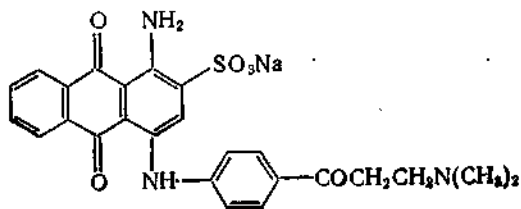
### Замещенные алифатические кетоны

Было обнаружено, что красители, содержащие хлорметил- или  $\beta$ -хлорэтиларилкетонные группировки, например

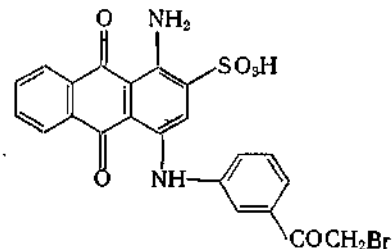


пригодны для крашения целлюлозы в присутствии щелочей [5, 77]. Так же активны по отношению к целлюлозе и фенилэтилкетонные группировки, содержащие другие подвижные группы в  $\beta$ -положении, например [78, 79]  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{SCSN}(\text{CH}_3)_2$ .

Красители с остатками  $\beta$ -диалкиламиноэтилкетонов получают из производных ацетофенона по реакции Манниха [78]



Активные красители, производные хлор- и бромацетофенонов, например

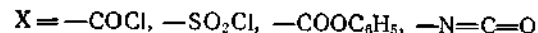
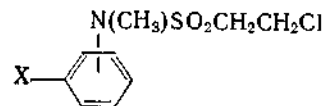


рекомендованы для крашения шерсти и полиамидных волокон [80]. Активные дисперсные красители, содержащие остатки галогенметилкетонов, используют также для крашения полиамидных волокон [81].

### Замещенные алкен- и алкансульфонамиды

**Замещенные метансульфонамиды.** Галоген в хлорметансульфонильной группе очень мало подвижен [82], поэтому и активные красители, полученные из хлорметансульфонилхлорида, трудно реагируют с целлюлозой [83].

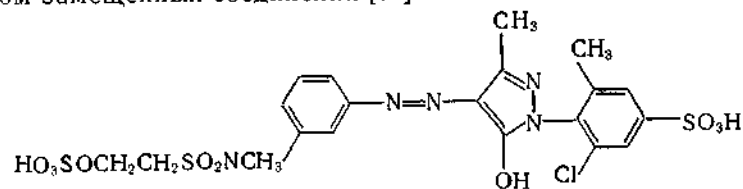
**Замещенные этансульфонамиды.**  $\beta$ -Галогенэтансульфонамиды. Наряду с первыми активными красителями с  $\beta$ -галогенпропионамидными остатками упоминаются и  $\beta$ -галогенэтансульфонамидные [12, 13].  $\text{Kp}-\text{NH}\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  в щелочной среде вследствие ионизации водорода в сульфонамидном остатке подвижность водорода в  $\alpha$ -метиленовой группе убывает и реакционная способность галогена падает. Поэтому значительно более активными оказались красители, полученные в 1962 г. алкилированием азота в сульфонамидной группе этих и подобных им красителей ( $\beta$ -сульфоксиэтилсульфонамиды, винилсульфонамиды) [84]:  $\text{Kp}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ . Их получают, ацилируя красители, содержащие аминогруппы, соединениями общей формулы [85]:



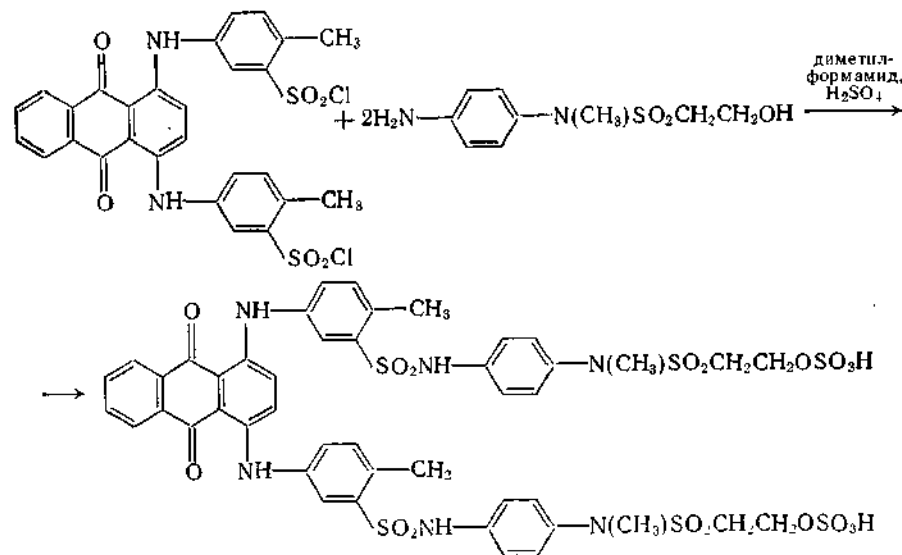
$\beta$ -Сульфоксиэтансульфонамиды. Эта группа сначала была предложена только для алкилзамещенных по азоту сульфонамидных производных [87], однако в дальнейшем послужила основой для создания красителей ремазоловых D  $\text{Kp}-\text{N}(\text{R})\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{H}$  ( $\text{R} = \text{Atk } \text{C}_1-\text{C}_{16}$ ).



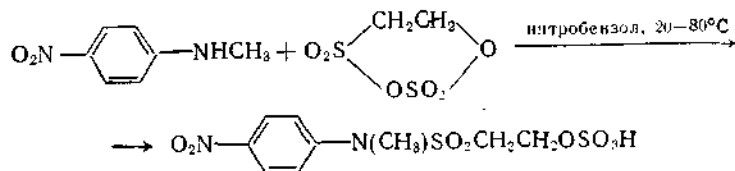
Азокрасители можно получить азосочетанием соответствующим образом замещенных соединений [86]



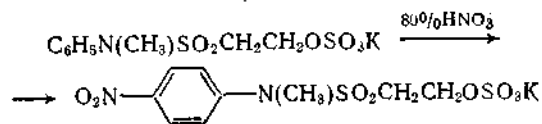
Получение антрахиноновых красителей приведено ниже [85, 88]:



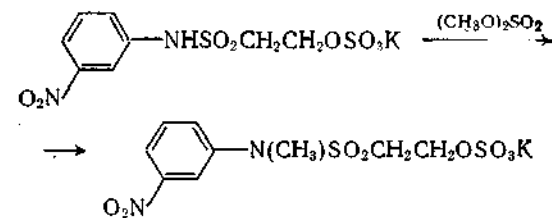
С целью получения промежуточных продуктов для этих синтезов предложены следующие способы: ацилирование вторичных аминов циклическим сульфатом [89]



нитрование производных бензола, содержащих активные группы [90]



алкилирование соответствующих вторичных арилсульфонамидов [91]

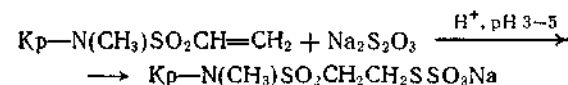


Описан и аналогичный способ алкилирования красителей, содержащих вторичные сульфонидазные группы [84]. Позднее [92] были предложены красители, содержащие замещенные алкильные радикалы (C<sup>1</sup>—C<sup>4</sup>) у азота сульфонидазной группы.

Активность красителей возрастает в случаях, когда в таком алкильном остатке содержится электрофильный заместитель (например, —CN).

$\beta$ -Сульфотиоэтилсульфонамиды  $Kp-N(CH_3)SO_2CH_2CH_2SSO_3Na$ , так же, как и описанные ранее  $\beta$ -сульфоэтилсульфонамиды, отличаются высокой активностью [93].

Они образуются при действии тиосульфата натрия на *N*-алкилвинилсульфонамидные красители [93]

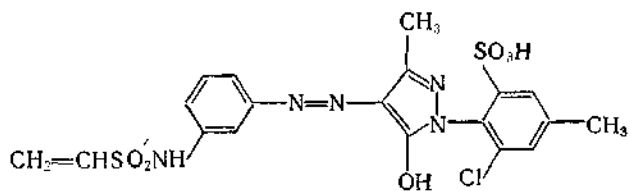


В литературе упомянуты этансульфонамиды, содержащие в  $\beta$ -положении некоторые другие подвижные группировки, например —OCOCH<sub>3</sub> [85]; —SO<sub>2</sub>R', —SOR', —SR' (R' — остаток углеводорода или гетероцикла) [35, 36, 11, 79], хотя практическая ценность их сомнительна.

$\beta$ -Диалкиламино- или  $\beta$ -аммонийэтансульфонамиды в качестве активных группировок уже упоминались ранее [26]. В некоторые активные красители, не содержащие сульфогрупп [9], рекомендуется вводить в  $\beta$ -положение сульфониновые группировки — $\dot{S}(CH_3)_2$ .

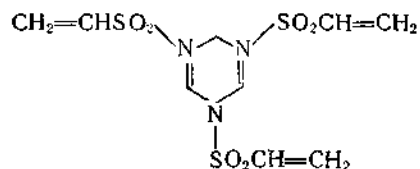
Синтез промежуточных продуктов и самих красителей осуществлялся, например, конденсацией соответствующих  $\beta$ -галоген-,  $\beta$ -сульфоэтилсульфонамидов или винилсульфонамидов с вторичными или третичными аминами, иногда с последующей кватернизацией полученных соединений. По активности красители, содержащие эти основные подвижные группы, во всяком случае не уступают исходным  $\beta$ -галоген- и  $\beta$ -сульфоксипроизводным [94].

**Винилсульфонамиды.** В 1958 г. было обнаружено, что винилсульфонамидные группировки вступают во взаимодействие с целлюлозой в щелочной среде [95]

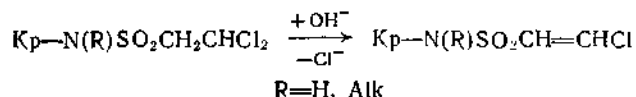


Фиксация красителя с хорошим выходом, однако, удается добиться только при температуре выше 100 °С. Активность красителей возрастает в результате алкилирования азота в сульфонамидной группе, когда щелочная ионизация с образованием сульфонамидного аниона становится невозможной [96].

Винилсульфонамиды [97] используются также в качестве исходных продуктов для синтеза полифункциональных структурирующих агентов, осуществляющих связь между красителями, содержащими подвижные водороды (базазолы), и целлюлозой



**β-Хлорвинилсульфонамиды.** Промежуточные продукты или красители, содержащие способные ацилироваться аминогруппы, дают при взаимодействии с β-хлорвинилсульфонилхлоридом ClCH=CHSO<sub>2</sub>Cl или с β,β-дихлорэтилсульфонилхлоридом Cl<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl при pH 5—7 и температуре от -30 до +30 °С соответствующие сульфонамиды, которые при действии щелочей перед крашением превращаются в β-хлорвинилсульфонамиды [97а]

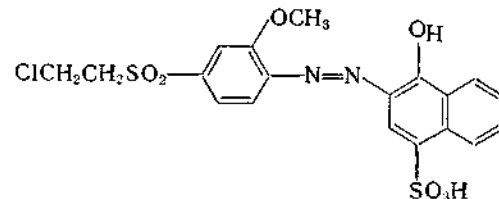


И в этом случае *N*-алкилсульфонамиды (R — алкил) в щелочной среде оказываются более активными, чем легкодиссоциирующие *N*-амиды (R=H).

Сложные эфиры активных алифатических сульфокислот из-за своей способности гидролизываться практического значения не имеют [98].

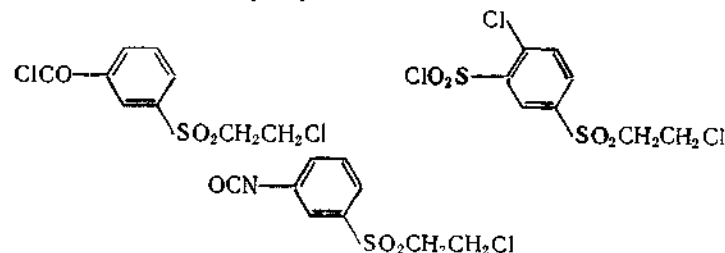
## β-Замещенные этилсульфоны

**β-Галогенэтилсульфоны.** В 1950 г. было установлено, что кислотные азокрасители, содержащие группу —SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, взаимодействуют с волокном, главным образом с шерстью, в щелочной среде [99]. В 1956 г. были предложены активные красители, например

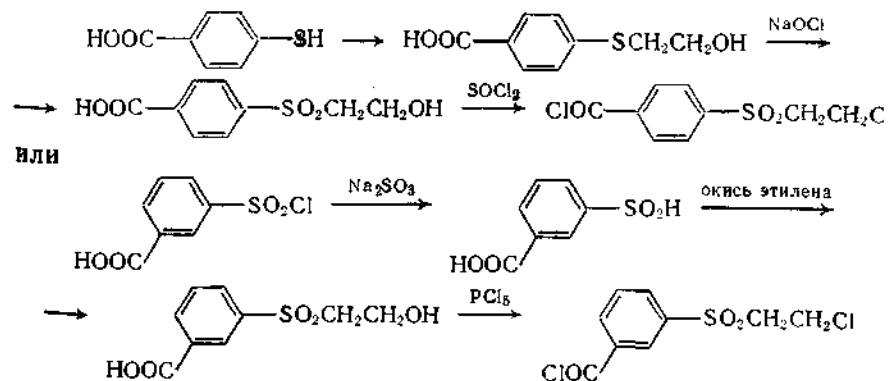


для крашения целлюлозы в щелочной среде [100].

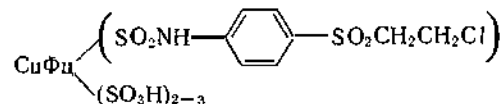
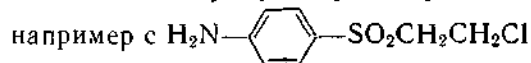
Получаются эти красители главным образом из диазосоединений и соответствующих азокомпонент. Можно, однако, вводить β-хлорэтилсульфоновый остаток в молекулу готового красителя. В этих случаях красители, содержащие аминогруппу, ацилируются хлорангидридами карбоновых кислот [101, 102], сульфокислот [102а] или изоцианатами [103]



Синтез этих активных компонент осуществляется следующим образом [101]:

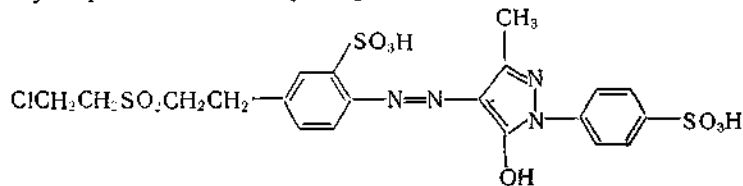


Можно также вводить в молекулу красителя активную группу конденсацией сульфохлоридов фталоцианина меди с аминами [104],

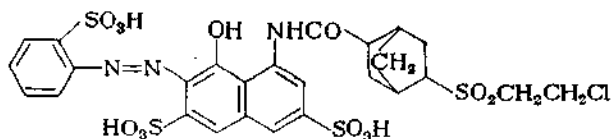


В предложенных позднее красителях  $\beta$ -хлорэтилсульфонильный остаток связан не с ароматическим кольцом, а либо с неароматической циклической системой [104а], либо с алкиленовой цепью, содержащей 3—11 углеродных атомов [104б]; вводят такую активную группировку в молекулу красителя с помощью карбонилхлоридной группы  $\text{Cr}-\text{NHCOSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ .

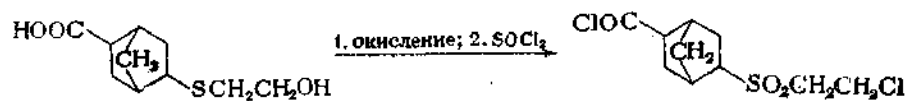
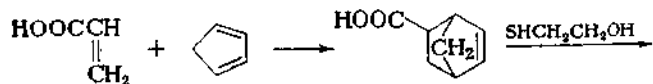
Описаны также красители, в которых связь с  $\beta$ -хлорэтилсульфонильной группировкой осуществляется через алкиленовую цепь из 2—8 углеродных атомов [104в]



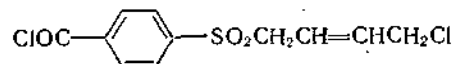
Красители строения



дают яркие окраски, хорошо отмываются после печати и получили довольно широкое распространение. Активная компонента была получена следующим образом [104а]:



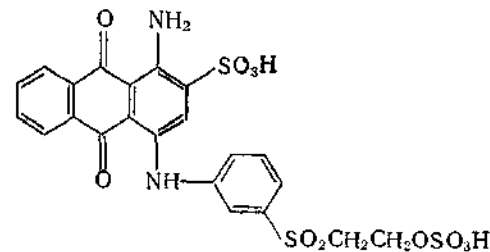
Возможно введение винильной группы [104г]



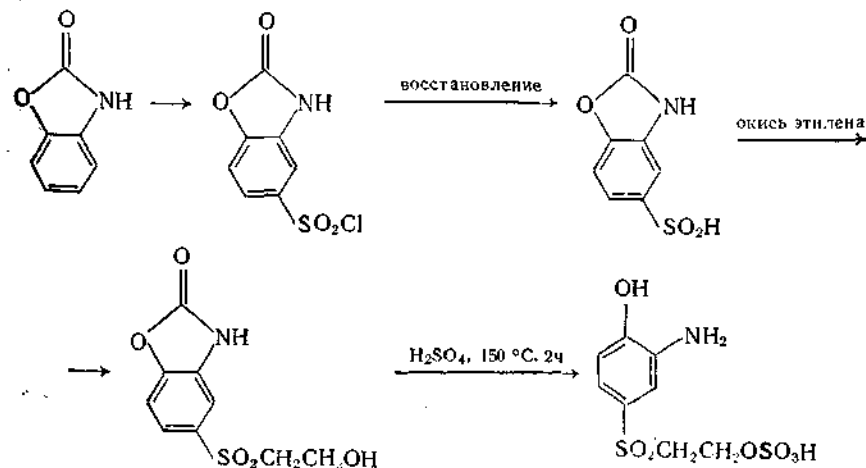
**$\beta$ -Сульфоксиэтилсульфоны.** К одной из важнейших в практическом отношении групп соединений принадлежат ремазоловые красители, содержащие активную группировку  $\text{Cr}-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ .

Основанием для создания этих красителей послужили данные, полученные при исследовании фиксации на волокнах растворимых в воде органических соединений, содержащих  $\beta$ -сульфоксиэтилсульфоновые группы [105], а также многочисленные примеры практического применения красителей, содержащих кроме  $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$  еще сульфо- и карбоксигруппы [106].

Эти красители первоначально предназначались для крашения шерсти, и лишь впоследствии была обнаружена их способность окрашивать хлопок. Так появились проционовые [100], а в 1957 г. ремазоловые красители типа, например, Ремазолового ярко-синего R

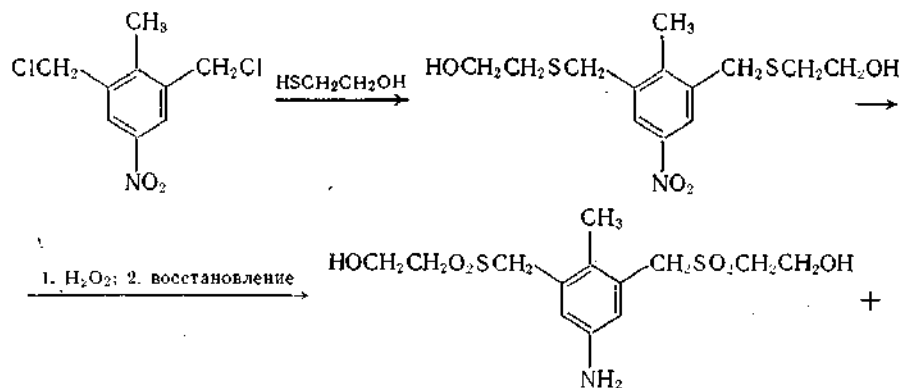


В дальнейшем исследования продолжались [108—109], и, в частности, разрабатывался синтез диазо- и других компонент красителя, уже содержащих активную группу  $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ , например [110]:

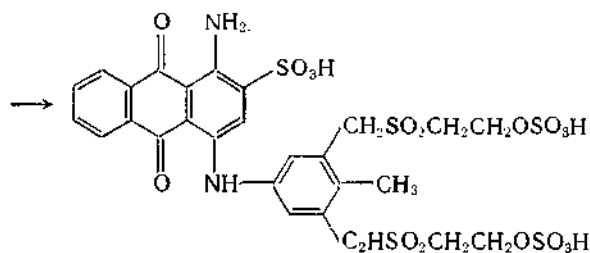




В дальнейшем было разработано несколько способов получения таких красителей, например [114, 115]:



+ 1-амино-4-броматрахинон-2-сульфокислота →

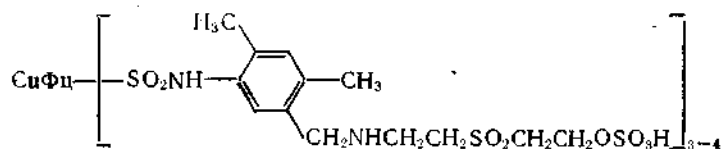


Сходные по типу красители, но с одной активной группировкой, были предложены в качестве кислотных полиамидных красителей [116]. Связь β-сульфоксиэтилсульфонильной группы с молекулой красителя может осуществляться и через этиленовый мостик [116a].

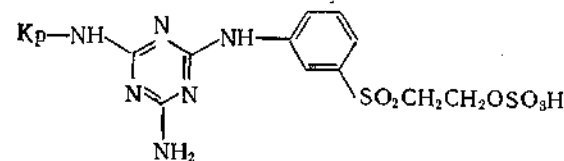
Ранее уже указывалось на возможность введения метилоламидных остатков  $\text{HOCH}_2\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$  в ароматические кольца или сульфамидные группы красителей [39]:



или

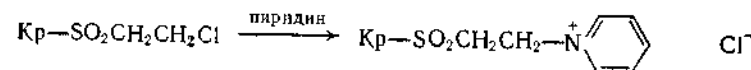


Был предложен и такой вариант, в котором в качестве связующего мостика фигурировал симм-триазин [117]

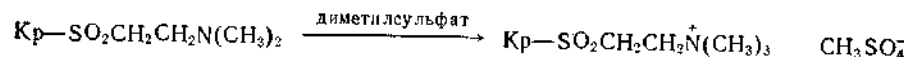


**β-Сульфотиоэтилсульфоны.** Сульфотниогруппа  $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SSO}_3\text{Na}$  реагирует с целлюлозой так же легко, как сульфоксигруппа, однако гидролизует в щелочной среде труднее, поэтому соответствующие красители оказываются в пастах для печати и плюсовочных растворах более устойчивыми. Красители эти получают в результате взаимодействия тиосульфата натрия с винилсульфовыми производными исходного красителя или соответствующего промежуточного продукта при pH 3—8,5 [118].

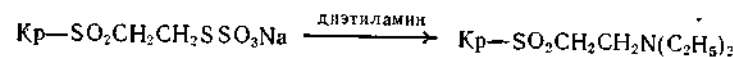
**β-Амино- или β-аммониоэтилсульфоны.** Соответствующие красители были получены в 1952 г. из β-хлорэтилсульфонов и третичных аминов



или кватернизацией β-диалкиламиноэтилсульфонов [119]:

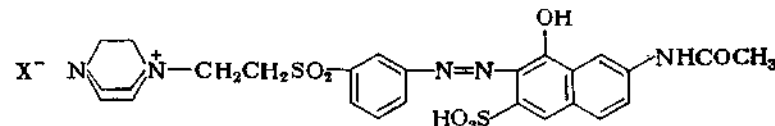


Позднее были предложены и другие синтезы, например из β-сульфотиоэтилсульфонов [120]

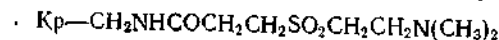


Однако подлинное признание красители, содержащие остатки β-диалкиламиноэтилсульфонов, пригодные для крашения целлюлозы в щелочной среде и печати, получили лишь в 1958 г. [121].

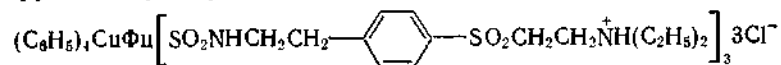
В 1961 г. появились красители для целлюлозы, содержащие четвертичные аммониевые группы в β-положении [26, 122]



Помимо упомянутых ранее [39] N-метилоламидов сульфилкарбоновых кислот можно использовать и группировку

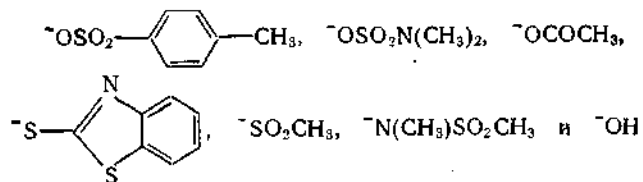


Красители этого типа, не содержащие анионных гидрофильных групп, например

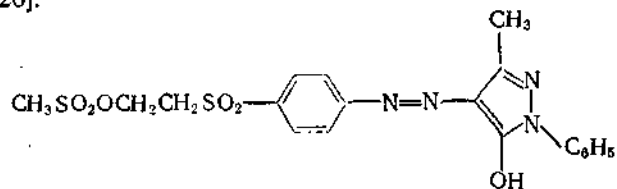


выбираются целлюлозой из разбавленных растворов в слабкокислой среде или закрепляются на волокне в результате обработки горячим воздухом или паром после плюсования в нейтральном растворе [9, 123].

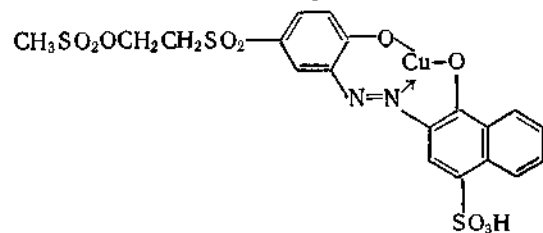
Прочие  $\beta$ -замещенные этилсульфоны. Помимо уже перечисленных групп в  $\beta$ -положение этилсульфона вводились и многие другие:



Группировка  $Kp-SO_2CH_2CH_2OSO_2CH_3$ , по-видимому, является [124] наиболее важной из всех активных групп в составе красителей для шерсти. Она была использована в металлических комплексах красителей (1:2) [125]. Встречается она и в составе активных дисперсных красителей для полиамидного волокна, например [126]:

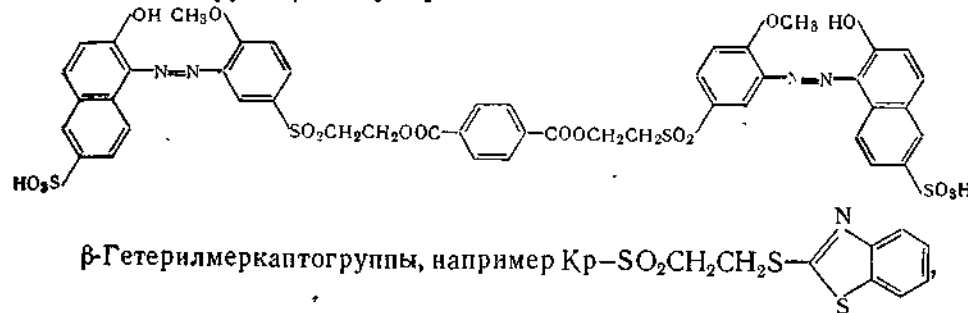


Эта группировка фигурировала и в первом патенте, который рекомендовал красители для целлюлозы [100]; разработаны были и синтезы медных комплексов азокрасителей, например [127]:



Алкансульфоксигруппы не только вводились в  $\beta$ -положение к сульфонильным остаткам, но применялись в качестве подвижных группировок и для других носителей [127a].

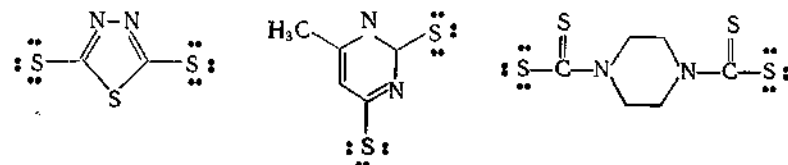
$\beta$ -Ацилдоксигруппы  $Kp-SO_2CH_2CH_2OCO-R$  входят в состав как растворимых в воде активных красителей для целлюлозы [128, 129], так и нерастворимых, предназначенных для крашения полиамидных волокон [130]. Известный интерес представляет использование терефталевой кислоты в качестве бифункциональной подвижной группировки [129]



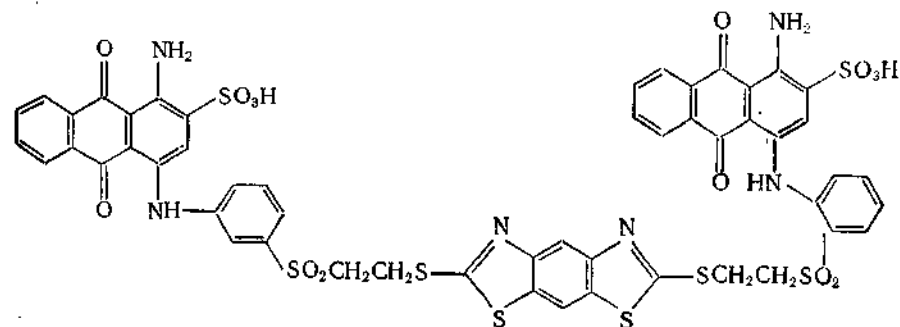
$\beta$ -Гетерилмеркаптогруппы, например  $Kp-SO_2CH_2CH_2S-$

и другие остатки меркаптопроизводных общей структуры  $-S-C$

(например,  $-S-C \equiv N$ ),  $-S-C \begin{matrix} S \\ \diagup \\ N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$ , обладающие высокой нуклеофильной активностью, с легкостью замещают остаток  $\beta$ -сульфоксипропансульфона или же присоединяются к винилсульфоновым группировкам [11]. И в этих случаях наличие бифункциональных подвижных заместителей



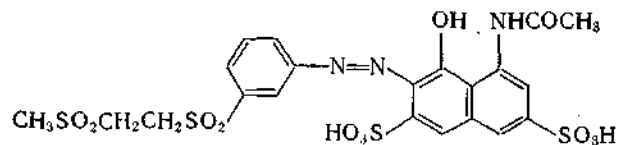
приводит к образованию красителей с двумя активными группами в молекуле, например [131]:



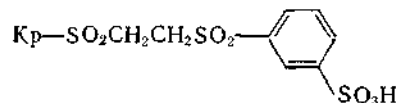
Активные группировки типа  $Kp-SO_2CH_2CH_2S-C \equiv$  вводятся

главным образом в состав красителей для целлюлозы [79].

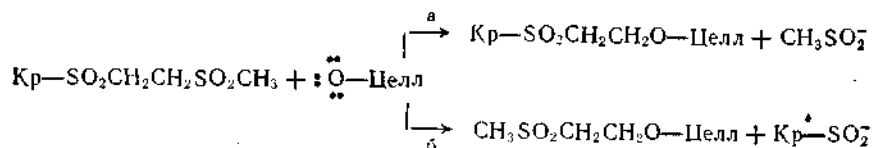
Промышленное значение красителей, содержащих сульфонильные группы в  $\beta$ -положении, например красителя красного цвета [132], меньше



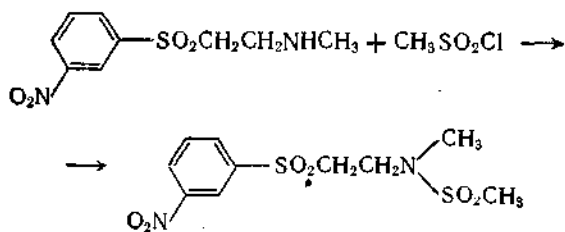
То же можно сказать об этих красителях и в тех случаях, когда они содержат гидрофильные группы [133]



Дело в том, что  $\gamma$ -дисульфоны способны отщеплять сульфатный анион с обоих концов молекулы, но связь красителя с целлюлозой при этом образуется только в случае «а» [134]:



Несколько необычной подвижной группировкой является *N*-метилметансульфонамидный остаток [135]  $Kp-SO_2CH_2CH_2N(CH_3)SO_2CH_3$ , который получается в результате ацилирования  $\beta$ -монометиламиноэтилсульфонов метансульфохлоридом



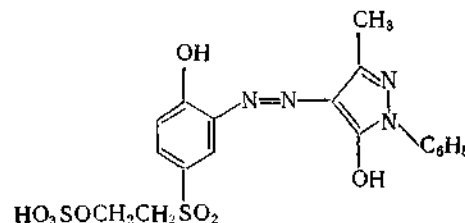
Эти красители выбираются целлюлозой только в очень жестких условиях.

Существенной составной частью всех активных  $\beta$ -эфиров, и в частности ремазоловых красителей, являются  $\beta$ -гидроксиэтилсульфоновые группировки, которые и сами по себе могут играть роль активного остатка в составе красителей [136]. Взаимодействие с волокном в присутствии щелочей происходит, однако, только при повышенных температурах [137]. Было даже установлено [138], что аналогичным образом ведут себя красители, содержащие  $\beta$ -гидроксиэтилсульфоновые или  $\beta$ -гидроксиэтилсульфонил-*N*-алканамидные группы, связанные с ароматическими кольцами [138],  $Kp-SO_2CH_2CH_2OH$  или  $Kp-N(CH_3)SO_2CH_2CH_2OH$ .

Закрепление красителя на волокне достигается, например, обработкой горячим воздухом при  $200^\circ C$  в течение 1 мин в присутствии кальцинированной соды.

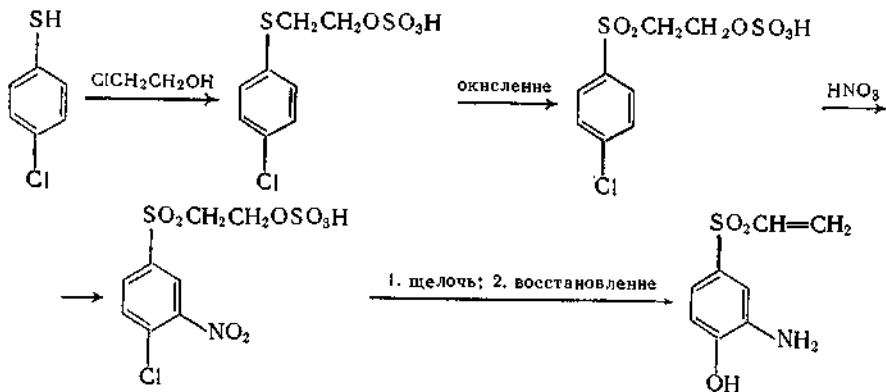
### Винилсульфоны

**Незамещенные винилсульфоны.**  $\beta$ -Замещенные этилсульфоновые красители наиболее активными оказываются на промежуточной стадии крашения, когда образуются винилсульфоны, которые по этим соображениям и были включены в список соединений, запатентованных в 1950 г. [139]. Практически интересными среди них оказались красители, окрашивающие шерсть из нейтральных растворов, например ремалановые [107, 140]. Они получают в результате короткой щелочной обработки предварительно синтезированных металлических комплексов соответствующих  $\beta$ -сульфоэтилсульфоновых красителей, например хромового комплекса соединения [140]

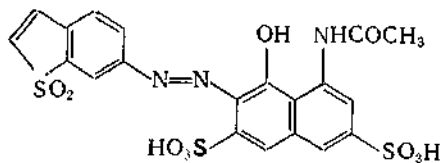


Введение в молекулы растворимых в воде иргалановых красителей, окрашивающих целлюлозу из нейтральных растворов, винилсульфоновых групп, способных к тому же реагировать с шерстью и также растворимых в воде [141], вместо метилсульфоновых было вполне оправдано. Для получения иргалановых красителей метилсульфоновые группы вводили в молекулы металлических

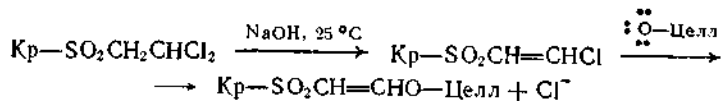
комплексов (1:2), не содержащие сульфогрупп [141]. Синтез осуществлялся следующим образом:



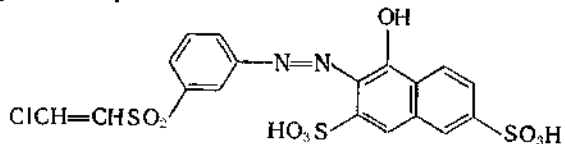
Позднее был предложен интересный вариант активной компоненты — бензотиофендиоксид, который особенно пригоден для красителей, окрашивающих шерсть, а также полиамидные материалы [141a]



**β-Галогенвинилсульфоны.** В 1964 г. Вольф и Стефаньяк обнаружили, что красители, содержащие β-хлорвинилсульфоновый или β,β-дихлорэтилсульфоновый остаток, реагируют в щелочной среде с гидроксилами целлюлозы; при этом происходит замещение хлора в β-положении. Таким образом получается, что хлорвинилсульфоны выступают в роли винилогов сульфохлорида [142]

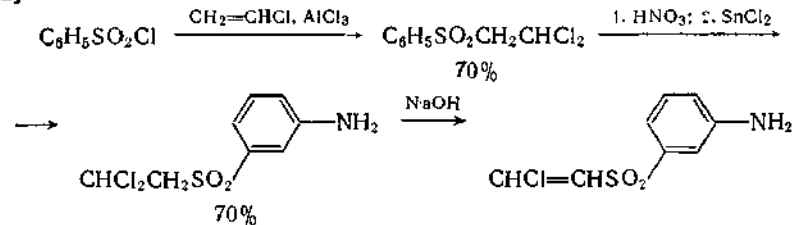


Например, 85% красителя

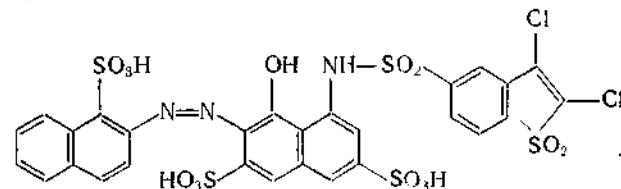


окрашивающего целлюлозу в яркий красновато-оранжевый цвет, фиксируется волокном из разбавленных растворов при 60 °С в присутствии тринатрийфосфата [143].

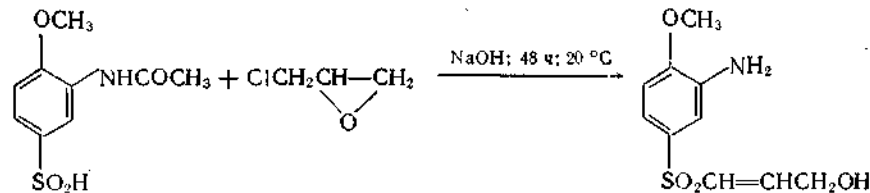
Промежуточные продукты синтезируют следующим образом [142]:



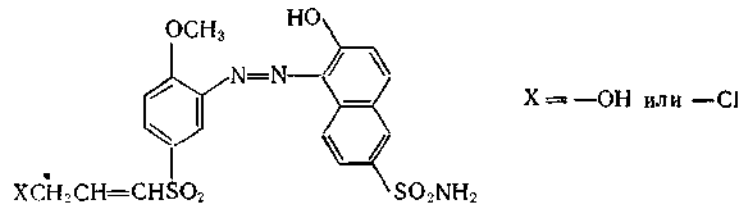
Кроме того, были предложены красители, содержащие в качестве варианта α,β-дигалогенвинилсульфоновой группы циклический 2,3-дигалогенбензотиофендиоксид [143a]



**Прочие замещенные винилсульфоны.** Промежуточные продукты, которые легко получают при действии эпихлоргидрина на соответствующие сульфоновые кислоты [144]



а также образующиеся из них хлорпроизводные (—SO<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>Cl) оказались особо подходящими исходными продуктами для синтеза активных красителей для шерсти, например фиолетового хромового комплекса (1:2) красителя [144]

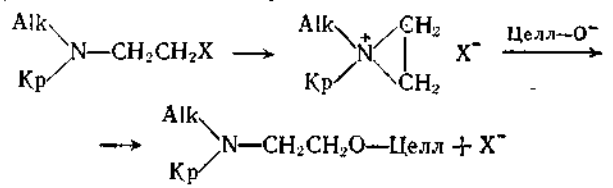


Предложены и дисперсные красители для полиамидных волокон [145]. При крашении происходит присоединение нуклеофильных групп волокна (—SH, —NH<sub>2</sub>, —OH и т. д.) по двойной связи активной группы.

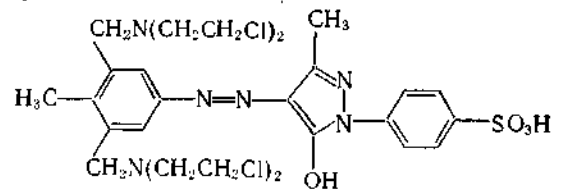


### β-Замещенные производные этиламина

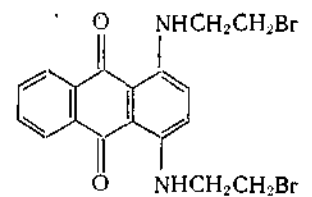
Все производные этиламина, содержащие в β-положении группировку, способную отщепляться с образованием этилениммониевого цикла, реагируют с целлюлозой в щелочной среде, по-видимому, следующим образом [146]:



**β-Галогенэтиламины.** Эти соединения были рекомендованы еще в 1956 г. в качестве активной компоненты красителей, окрашивающих целлюлозу [147]. Для красителей [148, 149] использовались компоненты, содержащие несколько остатков  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ . Были предложены красители, имеющие два остатка  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$  ( $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$  или органический остаток, а  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, -\text{OSO}_3\text{H}, -\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  и т. д.), присоединенных к бензольному ядру, например [150, 151]:



Интересным представляется и вариант красителей с *N,N*-бис(β-хлорэтил)гидразидным остатком [152]. Однако ни одно из этих соединений практического значения для крашения целлюлозы не приобрело, в то время как синие дисперсные красители для полиамидных волокон, например



получили промышленное значение. Эти красители обнаруживают более высокую устойчивость к мокрой обработке, чем аналогичные β-хлорэтиламинные производные [153].

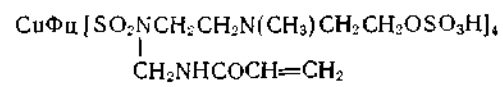
Некоторые патенты указывают на целесообразность использования соединений типа  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{A}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$

( $\text{A} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$  или  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2-$  и т. д.) для фиксации красителей, содержащих amino- или гидроксигруппы на полиамидных материалах [154].

**β-Сульфоксиэтиламины.** Применение красителей типа  $\text{Kp}-\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$  ( $\text{R} = \text{H}$ ), алкил-,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ ) [155—160], а также  $\text{Kp}-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$  [156, 161—164] рассматривается в целом ряде патентов. Они приобрели некоторое промышленное значение, особенно для синтеза фталоцианиновых красителей [155, 158, 159, 164]. С введением β-сульфоксиэтиламиногруппы увеличивается растворимость в воде и, следовательно, скорость крашения кубовыми красителями [162, 163].

Красители получают либо действием β-гидроксиэтиламинов на хлорметилированные фталоцианины, либо из фталоцианинсульфохлоридов и, например,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Гидроксильные группы, далее, этерифицируются серной кислотой. Можно использовать и реакцию азосочетания с производными анилина [165], например с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ .

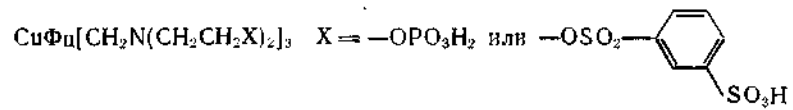
Было предложено алкилировать [164] вторичные сульфонидамидные группы активных группировок *N*-метилоламидами кислот. При этом получают хорошо растворимые в воде активные полифункциональные фталоцианиновые красители:



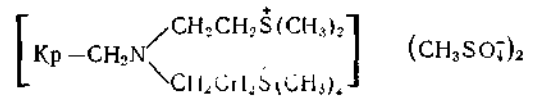
Серьезным дефектом, присущим всем производным β-сульфоксиэтиламинов, является тенденция к аутоконденсации. С этим, в частности, связана и недостаточная устойчивость щелочных печатных паст.

Прочие β-замещенные этиламины. В большей части приведенных выше работ речь шла об анионах сильных кислот, как-то:  $-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{OSO}_3\text{H}, -\text{IO}_3, -\text{OPO}_3\text{H}_2, -\text{OCCCl}_3, -\text{OCCNCl}_2, -\text{OCCCH}_2\text{Cl}, -\text{OOSH}, -\text{O}-\text{PO}(\text{OH})(\text{R}), -\text{O}-\text{O}_2\text{SR}$ , расположенных в β-положении к азоту [156, 168].

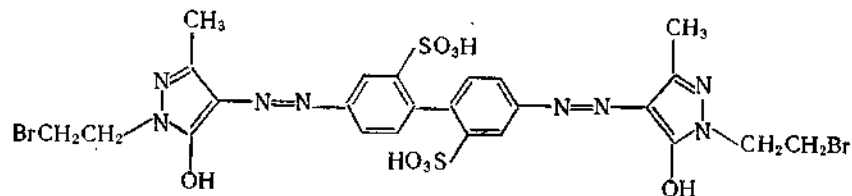
Позднее были опубликованы данные об эффективности остатков фосфорной и *m*-сульфобензолсульфоновой кислот [166]



Сульфониевая группа в β-положении может отщепляться, образуя диметилсульфиды с неприятным запахом [166]

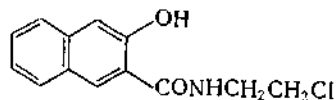


**β-Галогенэтилпиразолонны.** В этих соединениях активная группировка присоединена к азокомпоненте. Если в молекуле красителя содержится два таких остатка, то он очень хорошо фиксируется на волокне, например в случае с красителем красновато-желтого цвета [167]:



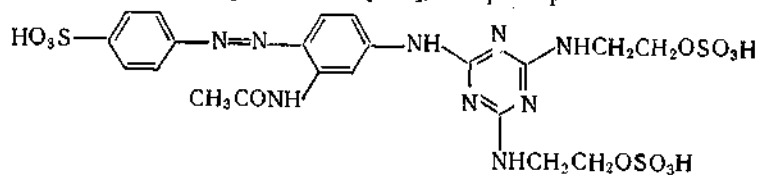
Превращение 1-(β-гидроксиэтил)пиразолон в бромпроизводное происходит при нагревании в бромистоводородной кислоте.

**N-(β-Галогенэтил)амиды и N-(β-сульфоэтил)амиды.** Эти соединения менее интересны. Они мало реакционноспособны, так как основность амидного азота в β-положении очень мала. Один из патентов [147] предлагает закреплять на целлюлозном волокне в присутствии концентрированной щелочи азокомпоненты типа

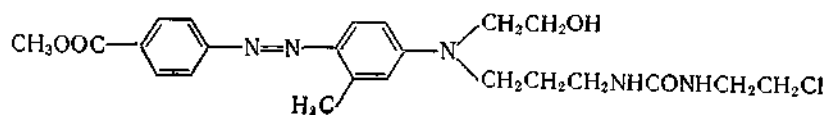


с тем чтобы далее обработать их, например, диазотированным 2,5-дихлоранилином и получить на волокне красную окраску.

Описаны в качестве активных красителей и производные аминотриазина и аминопиримидина [168], например



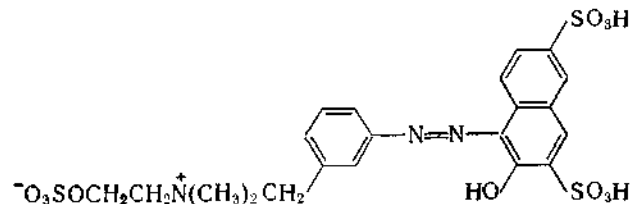
Группировку N-β-хлорэтилмочевины предлагают вводить в состав активных дисперсных красителей для полиамидных волокон [169]



### β-Замещенные этиламмониевые соединения

У азота в четвертичных аммониевых соединениях нет неподеленной пары электронов, за счет которой могло бы происходить активирование соответствующей анионной группировки. В этих

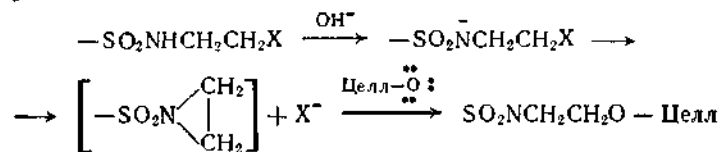
случаях реакционная способность красителей связана с повышением кислотности α-метиленовой группы. Так, краситель



дает в присутствии едкого натра при 110 °С устойчивую к мокрой обработке окраску оранжевого цвета [170].

### β-Замещенные этиламиды сульфокислот

Активность остатка  $-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{X}$  (X — анионная подвижная группа) по отношению к целлюлозе в щелочной среде определяется взаимодействием аниона, образовавшегося в результате диссоциации, с азотом сульфонамидной группы. При этом в качестве промежуточного получается активное циклическое соединение [146]:

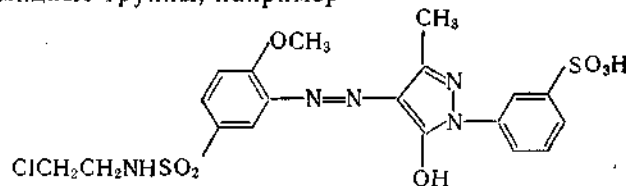


Из этого с очевидностью следует, что для практических целей пригодными оказываются только моноалкиламиды сульфокислот, способные диссоциировать.

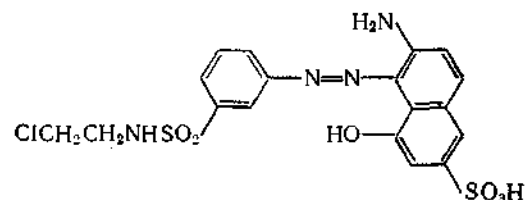
N,N-Диалкилсульфонамиды типа  $-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$  практического значения не имеют.

β-Галогенэтиламиды и β,γ-дигалогенпропиламиды сульфокислот. В 1940 г. были предложены [171] красители, содержащие сульфо-β-хлорэтанамидные остатки; оказалось, что на шерсти они обнаруживают более высокую устойчивость к мокрой обработке, чем полученные ранее. При действии щелочей на эти красители легко образуются соответствующие этиленсульфонимиды [172], которые также обладают способностью окрашивать шерсть [173].

Растворимые в воде красители, содержащие N-β-галогенэтансульфонамидные группы, например



или



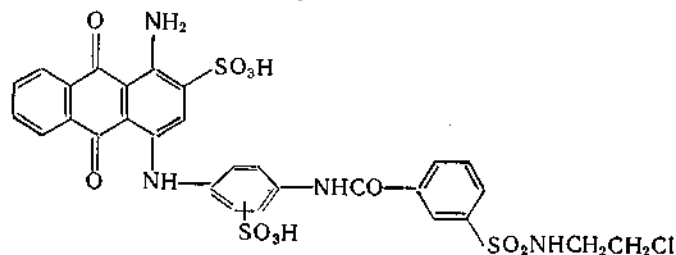
дают в присутствии водной щелочи окраски, которые отличаются великолепной прочностью к мокрой обработке [174, 174a]. Эти красители пригодны для ходового крашения и, в меньшей степени, для крашения из разбавленных растворов.

Было также установлено, что дисперсные красители из группы нитро- [175] и азопроизводных [176], содержащие эти активные группировки, дают на полиамидном материале, особенно после щелочной обработки, окраски, обладающие очень хорошей устойчивостью к мокрым обработкам. Эти исследования привели, в частности, к созданию проциниловых красителей в 1960 г.

Исследования активных красителей этого типа для целлюлозы были начаты очень давно. В результате удалось разработать различные способы введения *N*-β-хлорэтилсульфонамидных групп в молекулы красителей. Растворимые в воде активные красители получали конденсацией арилфталоцианиновых [177] или антрахиноновых красителей [178], содержащих несколько сульфохлоридных групп, с заведомо недостаточным количеством β-хлорэтиламина и последующим гидролизом непрореагировавших групп.

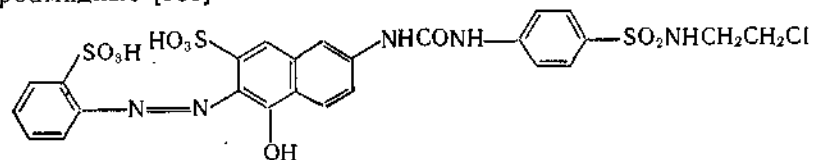
Возможен и другой путь — хлорирование тионилхлоридом *N*-β-гидроксиэтилсульфонамидного остатка в молекуле готового антрахинонового красителя [179].

Особо удачным вариантом синтеза является ацилирование азо- [180], антрахиноновых [181] или тетразапорфиновых [182] красителей, содержащих аминогруппы, хлорангидридами ароматических кислот, содержащих сульфо-β-хлоралкиламидную группу [183]. Этим путем получен, например, краситель



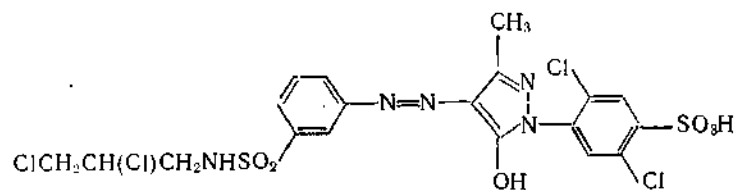
Для ацилирования вместо остатка хлорангидрида ароматической кислоты можно использовать и соответствующие сульфохлориды [184].

В качестве мостиков, связывающих активное аминосоединение с красителем, можно использовать остатки мочевины [186] или карбамидные [185]



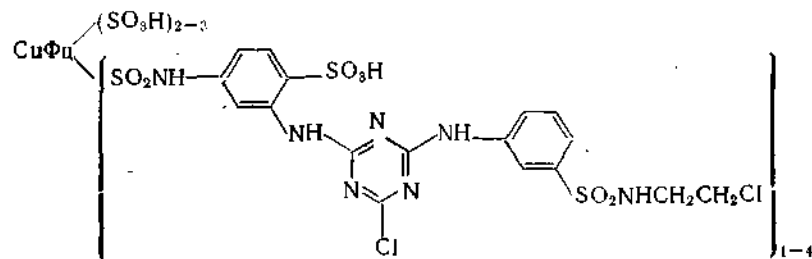
Метод, основанный на фиксировании на волокне азокомпоненты с последующим проявлением при действии диазосоединений, не получил распространения [187].

β,γ-Дигалогенпропиламыды сульфокислот, особенно в ряду фталоцианиновых красителей [189], получили признание в качестве активных группировок [188]. Они, например



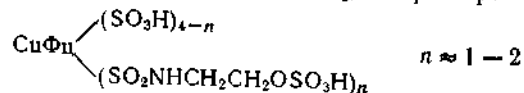
применяются главным образом для ходового крашения.

Позднее активные группировки  $-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  и  $-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Cl}$  часто использовались в составе би- и полифункциональных красителей, содержащих, кроме того, в качестве связующего звена и монохлортриазиновую группу. Фиксация этих красителей на волокне характеризуется цифрами, превосходящими 90% [69, 190, 191]

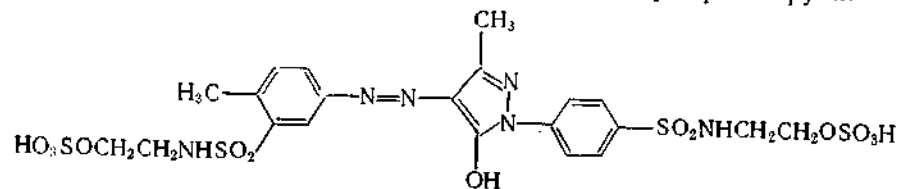


β-Сульфоксиэтиламыды сульфокислот. В 1956—1957 гг. были разработаны способы получения красителей, содержащих наряду с одной (или более) кислотной гидрофильной группой ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ,

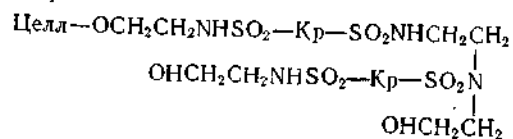
—COOH) по меньшей мере одну активную группировку —SO<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H [174а, 192, 193], например:



Кроме того, описаны [194] красители, не содержащие иных гидрофильных заместителей, кроме активных сульфогрупп:



С 1958 г. эти соединения выпускаются под названием левафиксовых красителей. Они оказались непригодными для крашения из разбавленных растворов, однако очень хорошо закрепляются на волокне после обработки горячим воздухом или паром в присутствии щелочей. Окраски при этом получаются очень устойчивыми к мокрой обработке. Факторами, определяющими закрепление этих красителей на волокне, являются: наличие нескольких активных группировок, дополнительное взаимодействие между молекулами красителя за счет подвижности водорода в сульфонамидной группе, например



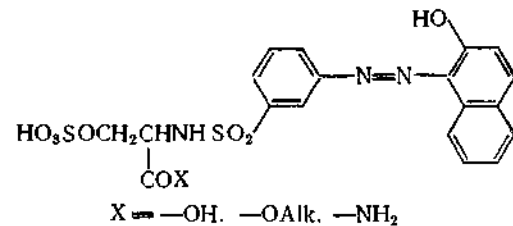
и пигментирование, обусловленное отщеплением в щелочной среде гидрофильных сульфатных остатков [146]. Красители этого типа синтезируют либо этерифицируя серной кислотой β-гидроксиэтилсульфонамидные красители, полученные действием этаноламина на соответствующие хлорсульфонильные производные [195], либо непосредственной конденсацией соответствующего сульфохлорида с β-сульфоксиэтиламинном, полученным в свою очередь в кристаллическом виде из этаноламина и серной кислоты при нагревании [196].

β-Сульфоксиэтиламиносульфонильная группировка устойчива при 40—60 °С и рН 6—8, так что в этих условиях соответствующие нитросоединения можно восстанавливать в амины [197].

Производные аминофенола, содержащие активную группу, можно использовать, например, в качестве диазосоставляющей в процессе синтеза активных комплексов красителей с металлами.

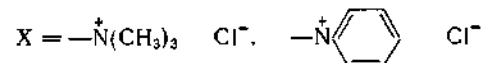
Описан также вариант, который характеризуется наличием в β-сульфоксиэтилсульфонамидном остатке карбоксильной группы

или ее функциональных производных в β-положении к подвижной группе [198]

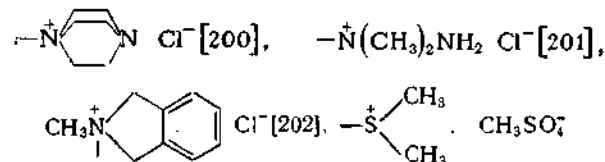


Прочие β-замещенные этилсульфонамиды. Активные группировки типа —SO<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>X в многочисленных патентах объединены общими формулами, например, следующим образом: X = —OPO(OH)<sub>2</sub> [199], —O—COCH<sub>3</sub> [128, 130], —O—SO<sub>2</sub>R (R — алкил, арил) [124—126, 126а], —O—SO<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> [126а].

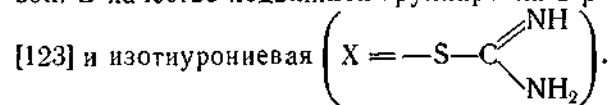
В практическом смысле более интересными оказались активные системы, содержащие катионные подвижные группы, например [9, 26, 123]



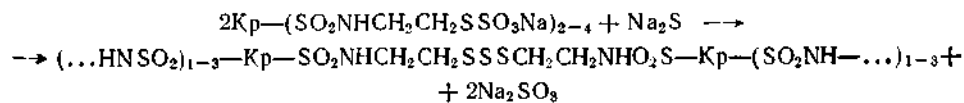
а для фталоцианиновых красителей, кроме того



Упоминаемая в числе прочих β-сульфонильная группа [9, 123, 203] практического значения не имеет из-за запаха, сопровождающего выделение сернистых соединений при взаимодействии с целлюлозой. В качестве подвижной группировки в β-положении приводится



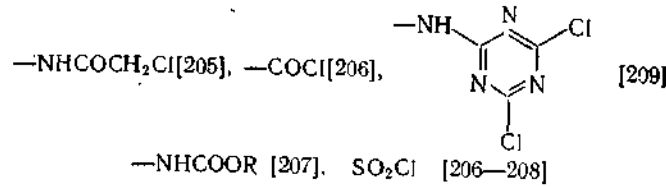
Большое внимание уделено красителям, содержащим β-сульфотиоэтиламинидные группы, Kp—(SO<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S—SO<sub>3</sub>Na)<sub>2-4</sub>. К ним относится Интион ярко-синий 15R — производное фталоцианина меди. Эти красители не реагируют с гидроксильными группами целлюлозы, но уже при комнатной температуре в присутствии Na<sub>2</sub>S образуются продукты поликонденсации [204].



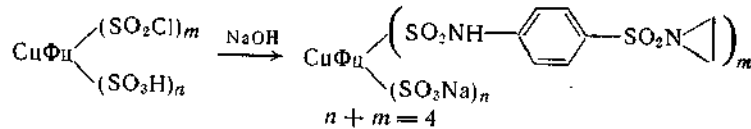
### Производные этиленimina

Образование этилениминов в качестве промежуточных продуктов при взаимодействии  $\beta$ -замещенных производных этиламина, а также  $\beta$ -замещенных этиламинов сульфокислот с целлюлозой в щелочной среде уже отмечалось. С 1957 г., однако, появились растворимые в воде активные красители, содержащие этилениминовые остатки [205].

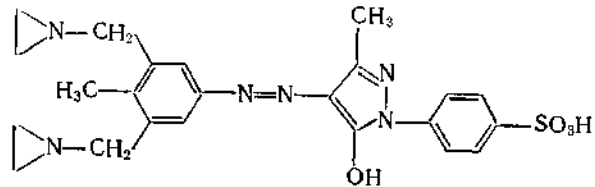
Как правило, эти красители получают конденсацией уже готовых соединений, содержащих группировки



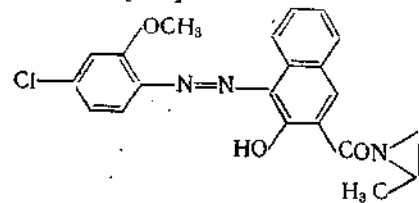
с этиленимином. Однако в синтезе красителей можно использовать и промежуточные продукты, содержащие этилениминовые остатки [210]:



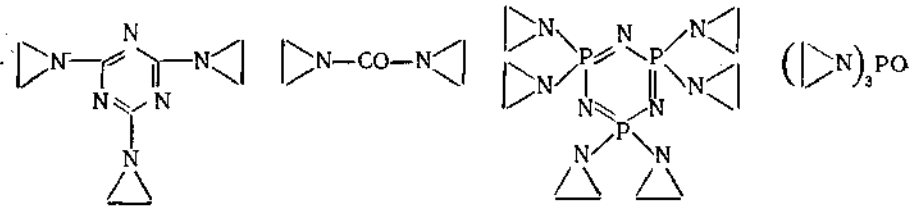
Иногда этилениминовые производные фигурируют в качестве промежуточных продуктов при синтезе азокрасителей [211]



Этилениминовые красители лучше всего фиксируются на целлюлозе после обработки горячим воздухом или паром в щелочной или слабокислой среде (например, в присутствии  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$  [211]. Несмотря на то что окраски получаются очень стойкими к мокрой обработке, эти красители не нашли промышленного применения. То же относится и к нерастворимым в воде красителям для синтетического волокна типа [206]

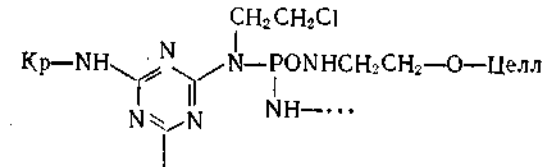


Следует также отметить работы по использованию полифункциональных структурирующих агентов [212—215] подобных



Для связывания красителей, содержащих подвижный водород, ( $\langle \rangle\text{NH}$ ,  $\text{—OH}$  и т. д.), с целлюлозой в некоторых случаях применяют трис(этиленимино)-симм-триазины [212], в других — к ним присоединяют диизоцианаты и используют в качестве красителей растворимые в воде металлические комплексы (1 : 1) [213].

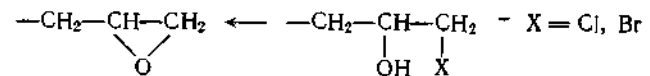
Азиридины совместно с винилсульфонами [214], а также галогенстриазиновые активные красители фиксируются на целлюлозе после короткого нагревания при  $130\text{—}160^\circ\text{C}$ . Все они взаимодействуют с волокном, образуя мостики, связывающие с ним краситель



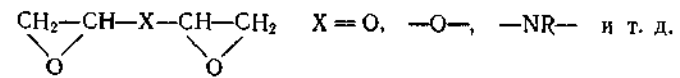
При такой окраске волокна приобретают огнестойкость и становятся несминаемыми.

### Эпоксиды и эпихлоргидрины

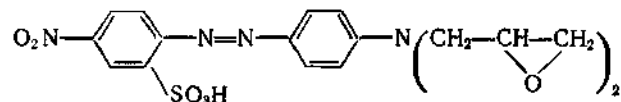
В условиях крашения целлюлозы в щелочной среде, как правило, происходит превращение эпихлоргидрина в соответствующий эпоксид



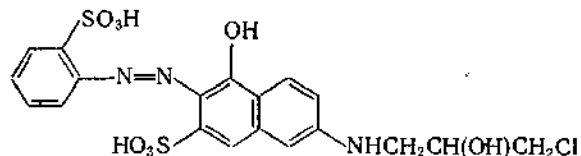
Уже очень давно известны и промежуточные продукты, содержащие остатки эпоксидов и эпихлоргидринов [147, 216], и би- или полифункциональные структурирующие агенты типа



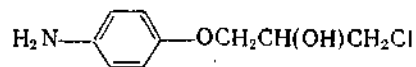
предназначенные для растворимых в воде азокрасителей, содержащих аминогруппы [148, 217]. Начиная с 1957 г. стали появляться сведения о красителях, содержащих эпоксидные остатки [218—220], которые получают различными способами



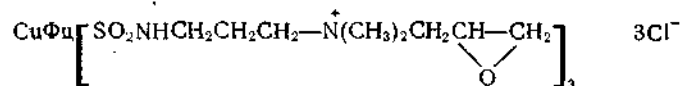
Так, действием эпихлоргидрина на аминопроизводное получается краситель оранжевого цвета [218]



Можно вводить его и в состав диазокомпоненты [221]



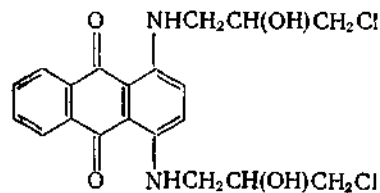
При действии эпихлоргидрина в водном растворе на производное фталоцианина меди образуется краситель бирюзового цвета [222]



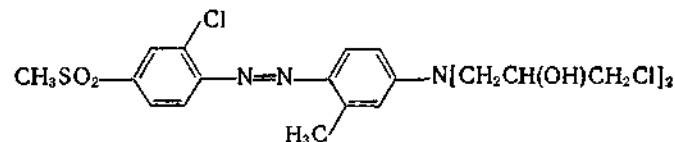
В результате взаимодействия *n*-нитробензолсульфохлорида с  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$  получается  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ , который после восстановления, диазотирования и сочетания с ацетил-Аш-кислотой образует краситель красного цвета [189, 223].

Эти красители после плюсования и закрепления на целлюлозе горячим воздухом или паром в присутствии щелочей дают стойкие к мокрой обработке окраски, но не пригодны для крашения из ванны. К тому же они редко бывают яркими, быстро выцветают и практического применения, естественно, не нашли.

Промышленное значение приобрели дисперсные красители для полиамидных волокон (проциниловые), например краситель синего цвета [224]

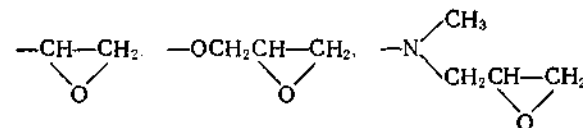


или алого [225, 145]



При нагревании эти красители не разрушаются. Кроме того, аминогруппы в полиамидном волокне обладают более выраженными нуклеофильными свойствами, и активность остатков эпихлоргидрина и эпоксидных в этом случае оказывается достаточной.

Хопф и Лиенхард исследовали зависимость скорости размыкания эпоксидного кольца в некоторых красителях при действии иодидов в растворе водного диоксана от строения мостиков [226]:

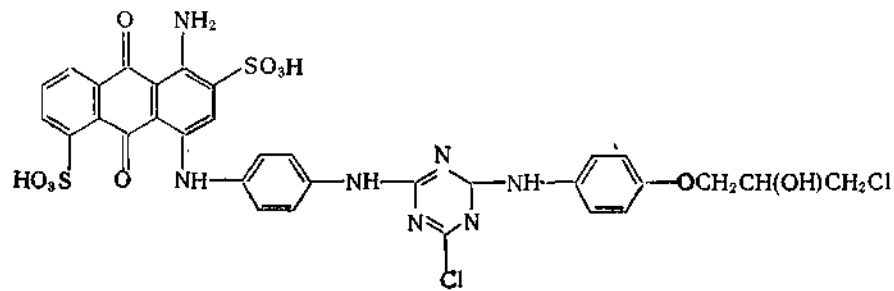


В активных красителях для шерсти эпихлоргидрин и эпоксидные остатки оказались эффективными компонентами. Были синтезированы хромовые или кобальтовые комплексы (1:2), в которых связь активной группировки с красителем осуществлялась через  $-\text{O}-$  или  $-\text{S}-$  [227], а также через посредство  $\text{NR}$  [228]

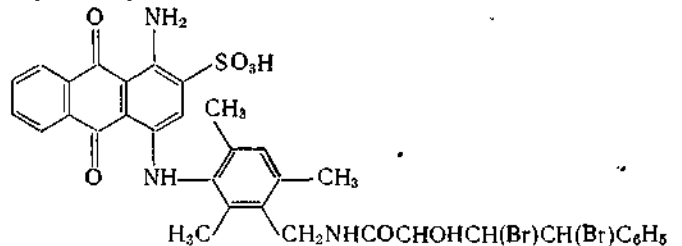
или  $\text{SO}_2$ -групп [229].

Основной краситель, пригодный для шелка, получается при конденсации аминопроизводного сафранина с эпихлоргидрином (10 ч, 60 °C) [230].

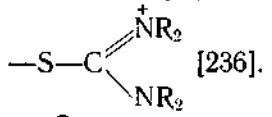
Позднее для обеспечения максимальной эффективности при крашении в разнообразных условиях комбинировали эпоксиды и эпихлоргидрины с различными активными гетероциклическими группировками [190, 191], например [231]:



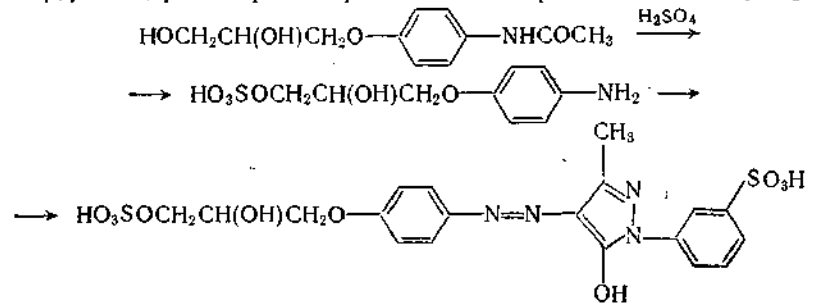
Следует также отметить краситель для шерсти, содержащий остаток бромгидрина [232]:



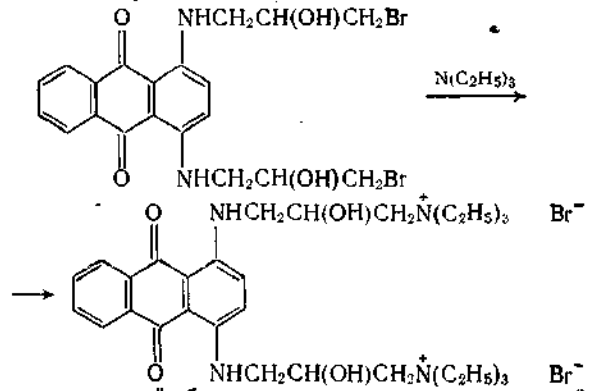
Помимо галогенгидринов используются спирты, замещенные в  $\alpha$ -положении другими группировками:  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Y}$ , где  $\text{Y} = -\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{OSO}_2\text{R}$  [233, 234],  $-\text{N}^+(\text{R}_3)\text{X}^-$  [235],



Соответствующие красители получают, например, этерификацией  $\beta, \gamma$ -дигидроксипропилпроизводных серной кислотой [233]



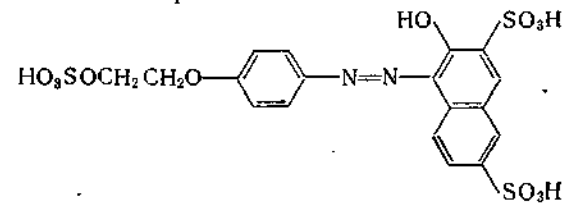
или взаимодействием галогенгидринов с алифатическими или гетероциклическими третичными аминами [235]



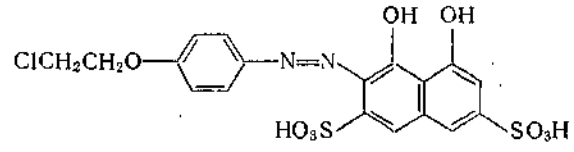
а также конденсацией бромгидринов с тиомочевинной [236].

### $\beta$ -Замещенные эфиры

$\beta$ -Замещенная фенилэтильная эфирная группировка была одной из первых введена в состав соединений, окрашивающих целлюлозу в водном растворе [237]. Так, в 1952 г. были получены красители, в частности красный

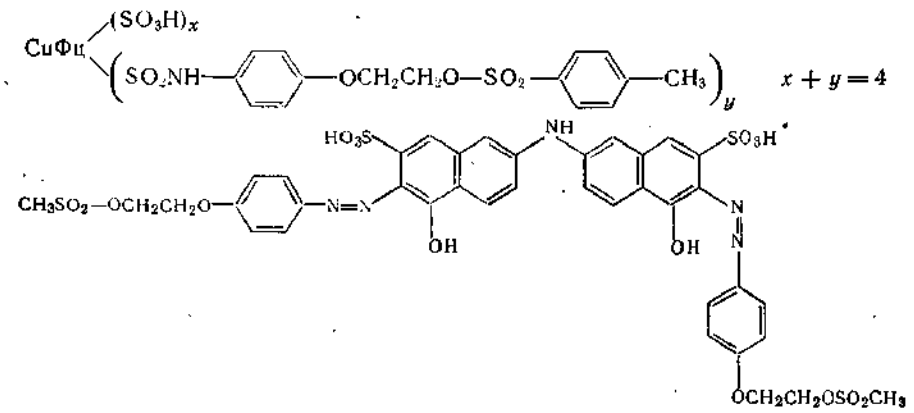


а также несколько уступающий ему фиолетовый



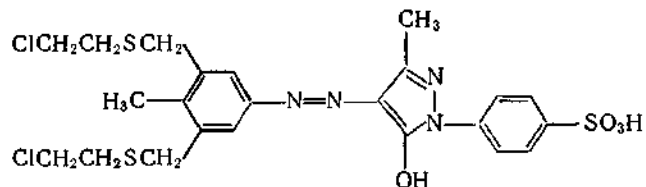
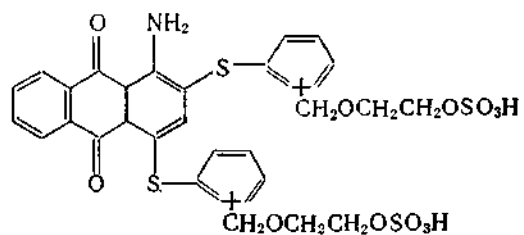
Хорошо известно, что в  $\beta$ -замещенных эфирах галоген менее активен, чем в  $\beta$ -галогенаминах. Поэтому насыщенные окраски получаются только в очень жестких условиях (20% раствор едкого натра и закрепление обработкой горячим воздухом при 120 °С в течение 2 ч), но устойчивость к мокрой обработке достигается при этом очень значительная.

Позднее были предложены красители, содержащие сульфэфирные активные группировки в  $\beta$ -положении, например, бирюзового цвета [238], а также красного [126a]

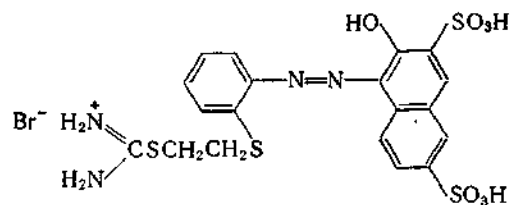


которые окрашивают вискозу при 90 °С из разбавленных растворов в присутствии тринатрийфосфата.

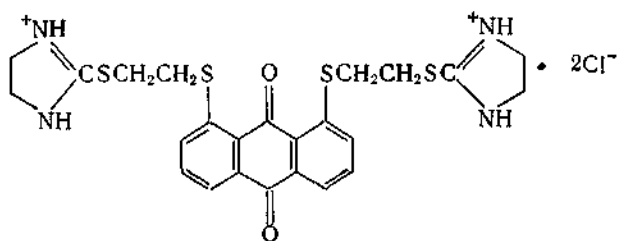
В некоторых случаях эфирный кислород или обладающая значительно большим активирующим действием сера в  $\beta$ -положении присоединяются к бензильным остаткам [239, 240]:



Если в  $\beta$ -положении в качестве подвижной группировки находится остаток изотиуруния, то исходные красители не обязательно должны растворяться в воде, т. е. содержать сульфогруппы, например [241]:

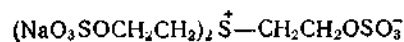


так как изотиуруниевые группы обеспечивают достаточную растворимость в воде [242]



### $\beta$ -Замещенные этилсульфониевые соединения

Было обнаружено, что сульфониевая соль



при взаимодействии с целлюлозой в щелочной среде играет роль структурирующего агента [243] и придает ткани особые свойства «стирай — носи». Выпускается под названием Сульфиска А.

В результате алкилирования нерастворимых в воде  $\beta$ -хлор-(бром)этилтиоэфиров получают сульфониевые красители катионного типа, например краситель бирюзового цвета [244]



Фактором, определяющим взаимодействие этих красителей с волокном, как в случае с  $\beta$ -замещенными этиламмониевыми соединениями, является активация метиленовой группы, находящейся в  $\alpha$ -положении к сере в сульфониевом остатке.

### Аллил-, пропаргил- и бензилпроизводные

Все три носителя образуют после отщепления подвижных групп карбониевые ионы, которые стабилизируются благодаря мезомерному эффекту [245].

Для введения в молекулы красителей аллильных и пропаргильных остатков были предложены следующие методы.

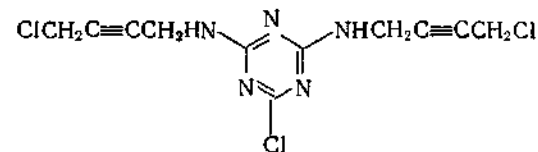
1) Конденсация аминов  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$  с красителями или промежуточными продуктами, содержащими хлорангидридные, сульфохлоридные или имидохлоридные группы, иногда с последующей этерификацией гидроксильной группы в аллильной части или кватернизацией галогенпроизводных третичными аминами [246, 247].

Активная группа  $-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Cl}$ , имеющая особое значение для фталоцианиновых красителей, используется в смешанных зеленых красителях [248], а также в полифункциональных красителях наряду с другими активными группами [249].

2) Конденсация  $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{ClCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{ClCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$  с красителями, содержащими фенольные  $-\text{OH}$ - или  $-\text{SH}$ -группы [250].

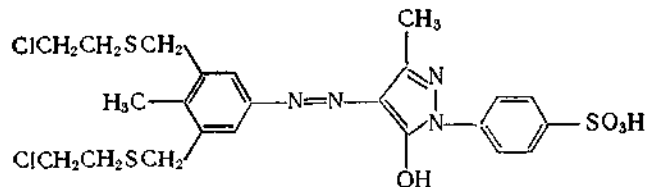
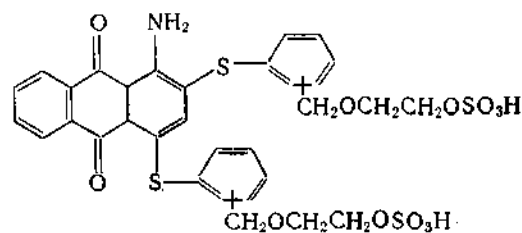
3) Конденсация красителей, содержащих аминогруппы, с изоцианатами, например с  $\text{OCNCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Cl}$  [251], в результате которой образуются ценные антрахиноновые красители для целлюлозы [252], а также для полиамидных материалов [252].

Бесцветные полифункциональные структурирующие агенты используются для однованнового двухкомпонентного крашения и получают из цианурхлорида и 1-амино-4-хлорбутина-2 [253]

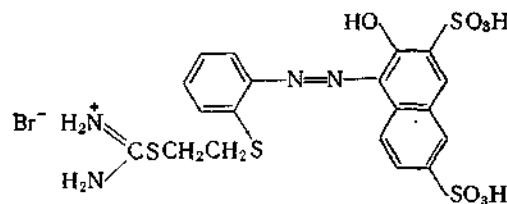




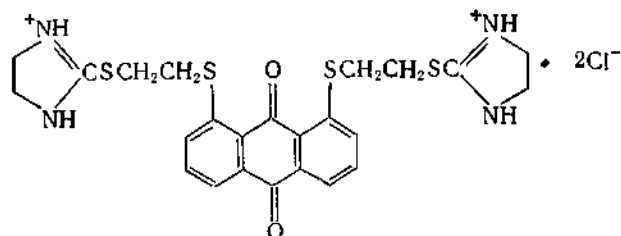
В некоторых случаях эфирный кислород или обладающая значительно большим активирующим действием сера в  $\beta$ -положении присоединяются к бензильным остаткам [239, 240]:



Если в  $\beta$ -положении в качестве подвижной группировки находится остаток изотиуруния, то исходные красители не обязательно должны растворяться в воде, т.е. содержать сульфогруппы, например [241]:

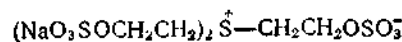


так как изотиуруниевые группы обеспечивают достаточную растворимость в воде [242]



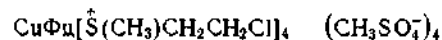
### $\beta$ -Замещенные этилсульфониевые соединения

Было обнаружено, что сульфониевая соль



при взаимодействии с целлюлозой в щелочной среде играет роль структурирующего агента [243] и придает ткани особые свойства «стирай — носи». Выпускается под названием Сульфикса А.

В результате алкилирования нерастворимых в воде  $\beta$ -хлор-(бром)этилтиоэфиров получают сульфониевые красители катионного типа, например краситель бирюзового цвета [244]



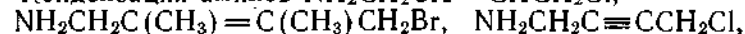
Фактором, определяющим взаимодействие этих красителей с волокном, как в случае с  $\beta$ -замещенными этиламмониевыми соединениями, является активация метиленовой группы, находящейся в  $\alpha$ -положении к сере в сульфониевом остатке.

### Аллил-, пропаргил- и бензилпроизводные

Все три носителя образуют после отщепления подвижных групп карбониевые ионы, которые стабилизируются благодаря мезомерному эффекту [245].

Для введения в молекулы красителей аллильных и пропаргильных остатков были предложены следующие методы.

1) Конденсация аминов  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ ,



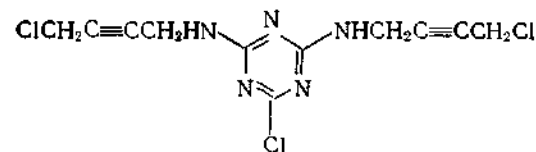
$\text{NH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$  с красителями или промежуточными продуктами, содержащими хлорангидридные, сульфохлоридные или имидохлоридные группы, иногда с последующей этерификацией гидроксильной группы в аллильной части или кватернизацией галогенпроизводных третичными аминами [246, 247].

Активная группа  $-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Cl}$ , имеющая особое значение для фталоцианиновых красителей, используется в смешанных зеленых красителях [248], а также в полифункциональных красителях наряду с другими активными группами [249].

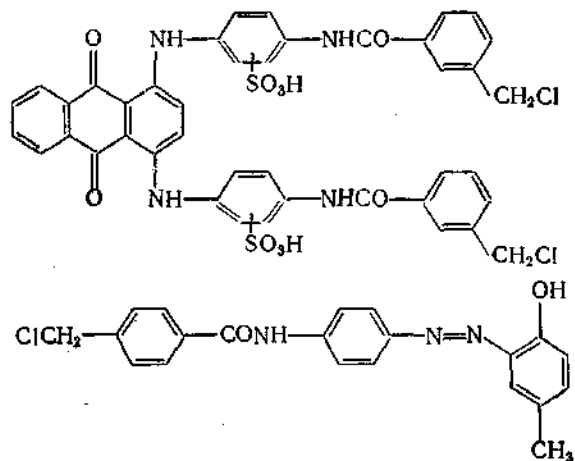
2) Конденсация  $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{ClCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{ClCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$  с красителями, содержащими фенольные  $-\text{OH}$ - или  $-\text{SH}$ -группы [250].

3) Конденсация красителей, содержащих аминогруппы, с изоцианатами, например с  $\text{OCNCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Cl}$  [251], в результате которой образуются ценные антрахиноновые красители для целлюлозы [252], а также для полиамидных материалов [252].

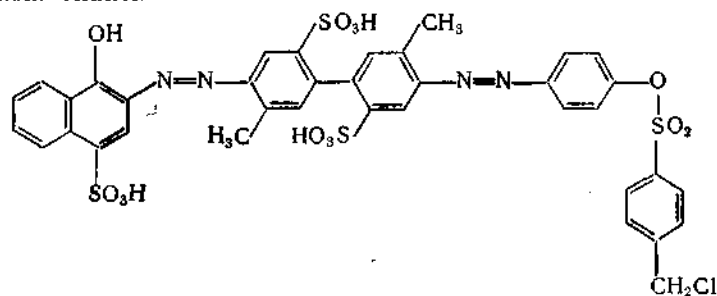
Бесцветные полифункциональные структурирующие агенты используются для однованнового двухкомпонентного крашения и получают из цианурхлорида и 1-амино-4-хлорбутина-2 [253]



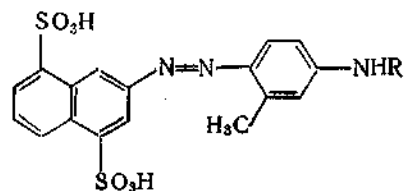
В качестве активных группировок были предложены бензильные производные [254—257]. При этом аминопроизводные красителей ацилируются с помощью галогенметилбензоилхлоридов или галогенметилбензолсульфохлоридов, образуя растворимые в воде активные красители для целлюлозы [255], а также дисперсные красители для полиамидных волокон [256]



Исходя из красителей, содержащих фенольную гидроксильную или меркаптогруппу, можно получать соответствующие эфиры, которые применяются главным образом для крашения шерсти и полиамидных тканей

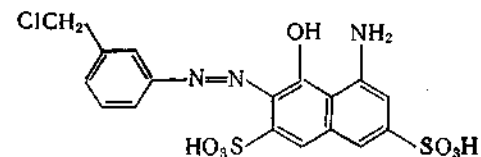


Японские авторы обнаружили последовательное уменьшение активности по отношению к целлюлозе в ряду красителей [258]

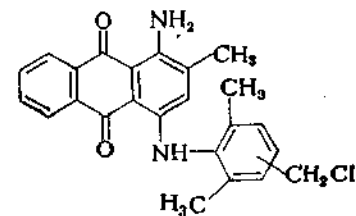


содержащих активные группы R: *p*-хлорметилбензолсульфонильную, *p*-хлорметилбензоильную и *o*-хлорметилбензоильную.

Для синтеза активных красителей можно использовать аминопроизводные галогенбензолов в качестве диазокомпоненты [259]



Эти же аминопроизводные применяются и для синтеза дисперсных красителей для полиамидных волокон [260]



Активные красители, содержащие бензильные остатки, практического значения не имеют, но растворимые в воде производные фталоцианина меди типа  $\text{CuPh}(\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO})_4$  выпускаются промышленностью [261]. В щелочной среде при взаимодействии с волокном они отщепляют диметиламиноуксусную кислоту и частично превращаются в нерастворимые пигменты, которые дают прочные синие окраски.

В связи с этим следует упомянуть о фталоцианиновых и кубовых красителях [264], также содержащих аминотетиленовые [262] [например,  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HCOO}^-$ ] или гидразинметиленовые [например,  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$ ] [263] группы.

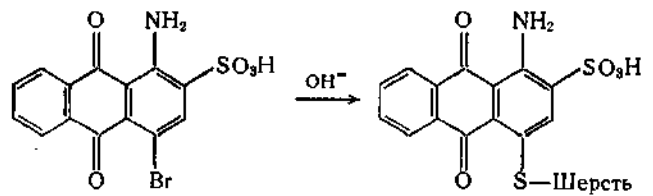


Эти красители выбираются целлюлозой непосредственно из кислого раствора и не вступают во взаимодействие с ней.

#### АРОМАТИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ АКТИВНЫХ ГРУПП

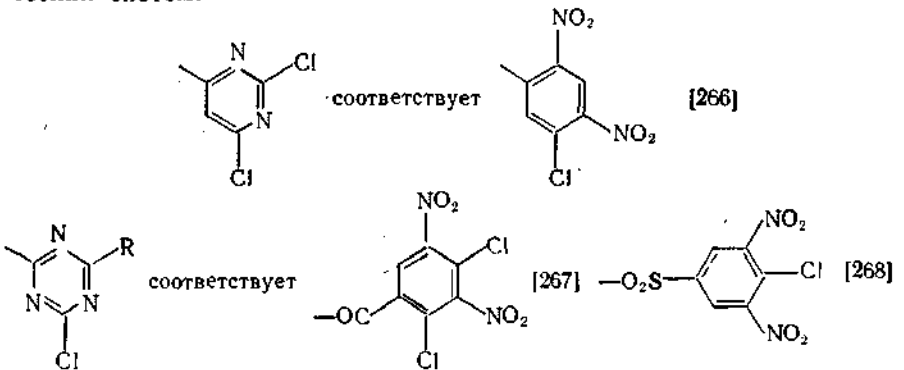
Еще в 1938 г., задолго до открытия активных красителей, было замечено, что бромаминовая кислота (промежуточный продукт в процессе синтеза красителей) окрашивает шерсть из уксуснокислого раствора. После обработки в течение 1 ч при 80 °С щелочным раствором, содержащим 4 г/л  $\text{NaHCO}_3$ , шерсть окрашивается в глубокий синевато-красный цвет, причем окраска получается устойчивой к мокрой обработке. Следует предположить, что при этом происходит, в частности, взаимодействие с волокном

[265] по реакции



Там же упоминаются и красители, содержащие галоген (X), активированный азогруппой  $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{-N=N-}$ , и способные к взаимодействию с шерстью, желатиной и другими азотсодержащими соединениями.

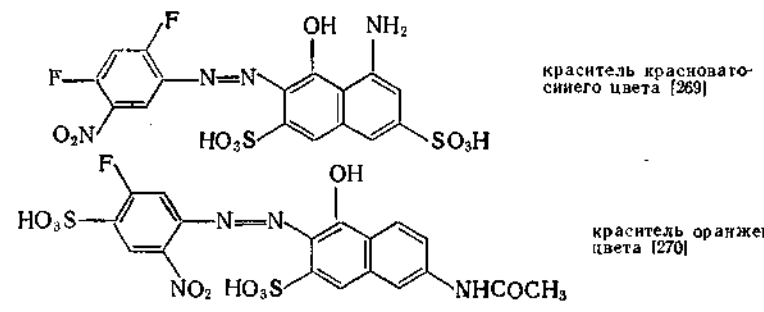
В связи с тем что азот в гетероциклах и нитрогруппа в ароматических соединениях активируют галогены в орто- и пара-положениях, возникла мысль об испытании аналогичных карбоциклических систем:



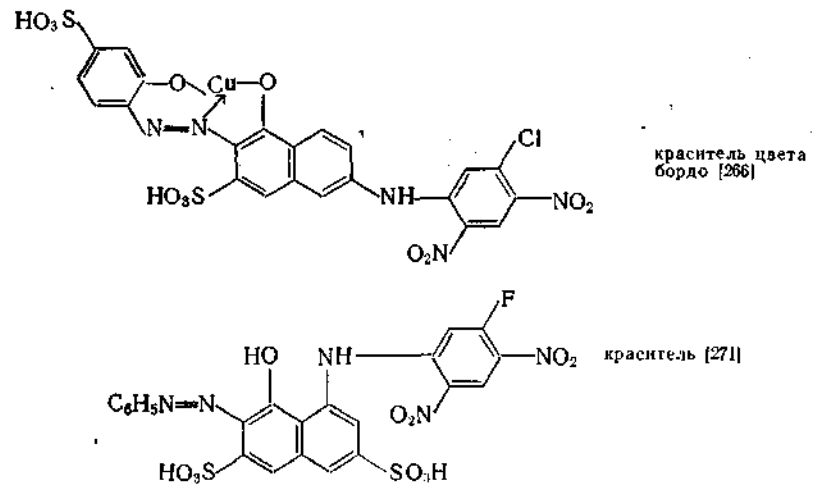
В течение 1959—1963 гг. девять фирм предлагали разнообразные красители этого типа.

Учитывая особенности связи между ароматической активной группировкой и красителем, а также характер активирующего заместителя и подвижной группы, можно эти красители классифицировать следующим образом.

1) Галогеннитроанилины как диазосоставляющие



2) Продукты конденсации аминопроизводных красителей с 4,6-динитро-1,3-дигалогенбензолом



3) Продукты ацилирования аминопроизводных красителей хлорангидами ароматических карбоновых и сульфокислот, содержащими еще один электрофильный заместитель.

Наиболее, по-видимому, интересным представляется легкодоступный [268, 272] хлорангидрид 4-фтор-3-нитробензойной кислоты. В результате его взаимодействия с соответствующими красителями образуются соединения, окрашивающие целлюлозу из разбавленных растворов при 70 °С и дающие устойчивые к мокрой обработке окраски. И все же средство к волокну и, соответственно, фиксация этих красителей несколько ниже уровня, установленного для красителей с гетероциклической активной группой.

Для крашения шерсти были предложены и красители с двумя активными группами [273].

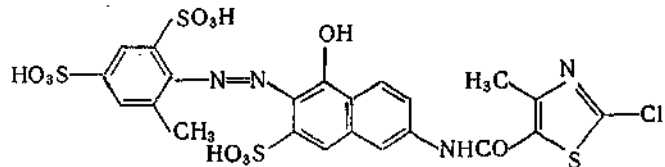
В качестве ацилирующих агентов применяются также 3-нитро-4-хлорбензолсульхохлорид [268, 272, 274], 3,5-динитро-2-хлорбензоилхлорид [267], 2,4-дихлор-5-нитробензолсульхохлорид [277], 3-нитро-4-фторбензолсульхохлорид [268, 272, 275, 276], 2,4-дифтор-5-нитробензолсульхохлорид [277], 2-бром-5-нитробензоилхлорид [278], 3-метилсульфонил-4-фторбензоилхлорид [279, 280], 3-метилсульфонил-6-фторбензоилхлорид [280, 281], 3-трифторметил-6-фторбензолсульхохлорид [281], 4-фтор-5-цианобензоилхлорид [279], 2,5-динитробензоилхлорид [282].

Описаны красители, содержащие пиридиновые подвижные группы [283].

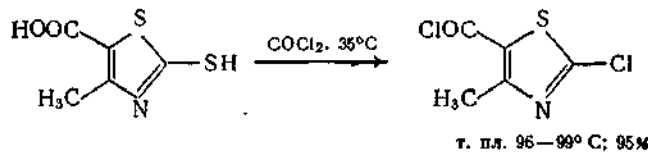
## ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ АКТИВНЫХ ГРУПП

## Пятичленные гетероциклы

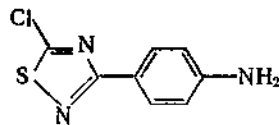
Пятичленные гетероциклы представляют собой систему, которая характеризуется избытком  $\pi$ -электронов [284], а это означает, что нуклеофильное замещение галогенов и других остатков затруднено. Подвижность групп, связанных с этим пятичленным кольцом, и способность их взаимодействовать с волокном определяется только наличием двойной связи у азота, притягивающего электроны. Наибольшей подвижностью обладает галоген в положении 2 [284] в тиазоле; в 1960—1962 гг. были синтезированы красители этого типа [285—287], например



пригодные для печати по целлюлозе. Синтез активных компонент осуществляется следующим образом [288]:

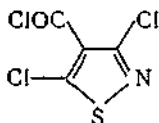


Интересны производные 3-фенил-5-хлортиадиазола-1,2,4, в особенности способный диазотироваться амин [289]



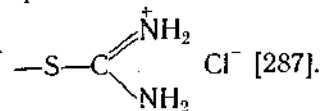
а также аналогичного строения хлорангидриды карбоновых и сульфокислот [290].

Легкодоступный 3,5-дихлор-4-цианоизотиазол [291] получается конденсацией малондинитрила с сероуглеродом и после хлорирования превращается в активную компоненту.— соответствующий карбонилхлорид [292]

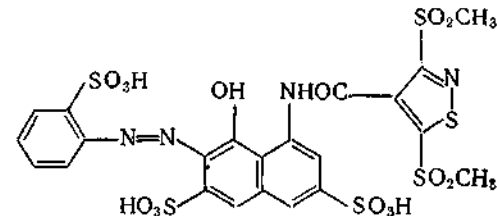


Помимо галогенов в качестве подвижных заместителей, связанных с тиазольным или тиadiaзольным носителем, следует отме-

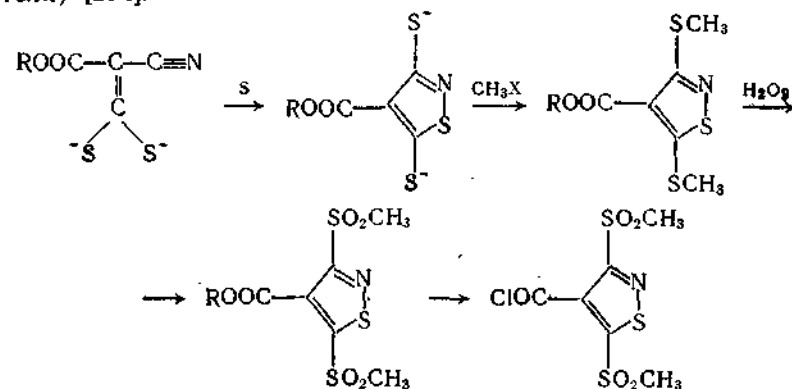
тить  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_2\text{H}$ ,  $-\text{SH}$  [285], замещенные фенокси- или тиофенокси группировки [286],  $-\text{SCN}$ ,  $-\text{SSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$  и



Промышленное значение приобрели, однако, лишь сульфонильные группировки, связанные с пятичленными циклами [293], в особенности с изотиазольным [292]. Были получены яркие, быстро фиксирующиеся на волокне активные красители, такие, как красный



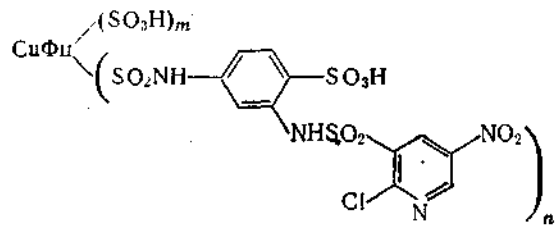
Синтез активной компоненты осуществляется конденсацией цианоксусного эфира с  $\text{CS}_2$  в присутствии серы (в качестве окислителя) [294]:



## Производные пиридина

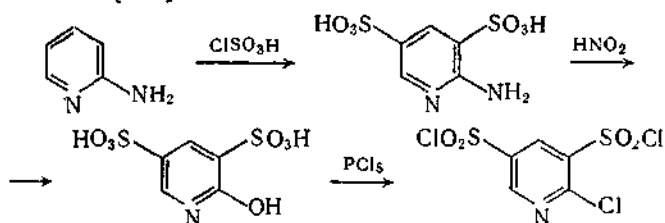
Пиридин, содержащий лишь один азот в кольце, представляет собой носитель пониженной активности. Лишь введение электрофильных заместителей в орто- и пара-положение к подвижному галогену [295] может обеспечить красителю активность, достаточную для фиксации на волокне при обработке горячим воздухом или паром. Такими свойствами обладает, например, краситель красного цвета, который получают в результате диазотирования 2-хлор-5-аминопиридин-3-сульфокислоты и последующего

сочетания с *N*-ацетил-Аш-кислотой, а также бирюзовый фталоцианиновый краситель



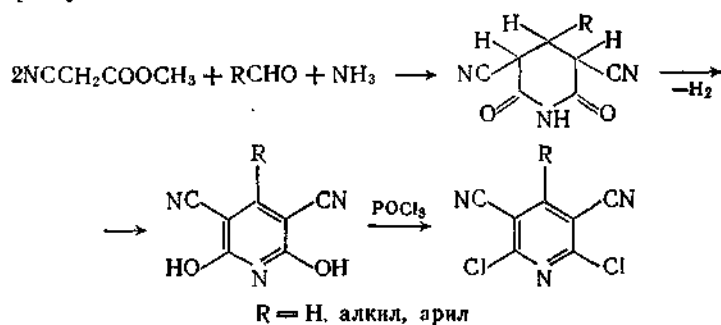
Красители, содержащие группировку  $-NHSO_2-$ , несветопрочны. Для устранения этого дефекта прибегают к *N*-алкилированию [296].

Исходя из 2-аминопиридина, была получена еще одна активная компонента [296]



Следует отметить, что с аминопроизводным красителя реагирует одна из сульфохлоридных групп, а вторая вслед за этим гидролизуется.

4-Замещенные 2,6-дихлорпиридины, содержащие в положениях 3 и 5 электроноакцепторные группы, получают следующим образом [297]:

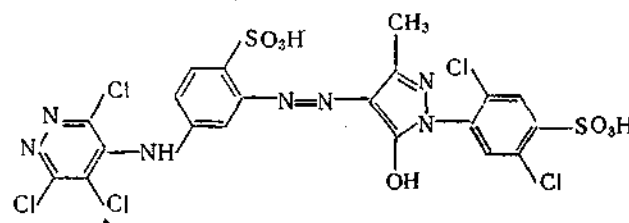


Конденсация с аминопроизводными красителей приводит к замещению одного из атомов хлора [297—298].

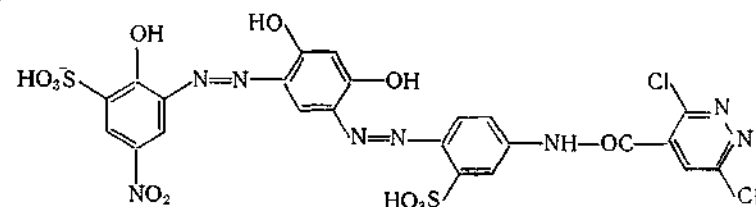
Наиболее активными из этой группы красителей считаются полученные из хлорангида 2,6-бис(метилсульфонил)пиридин-4-карбоновой кислоты [299].

### Производные пиридазина

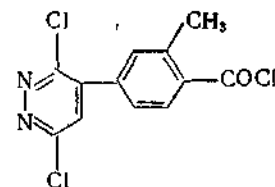
Красители, содержащие остатки хлорпиридазина, применяются для ходового крашения и печати на целлюлозе, с последующей обработкой горячим воздухом или паром. Тетрахлорпиридазин производят промышленным способом из гидразида дихлормалеинового ангидрида. В результате конденсации с 1,3-диаминобензол-4-сульфокислотой в водно-спиртовом растворе [300] образуются, после diazотирования и сочетания, соединения типа, например, красителя ярко-желтого цвета



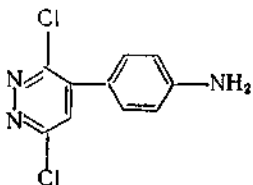
В случаях, когда связь красителя с пиридазиновым циклом осуществляется не через инактивирующую иминогруппу, а через группировки, способные оттягивать электроны из гетерокольца, активность красителей увеличивается в такой степени, что становится возможным даже крашение из разбавленных растворов [301, 302]. Таков, например, комплекс с кобальтом (1:2) красителя



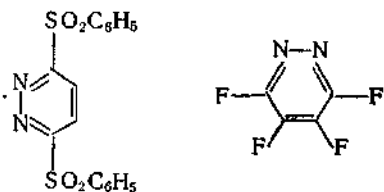
Следует упомянуть и другие активные компоненты этого типа [302], например



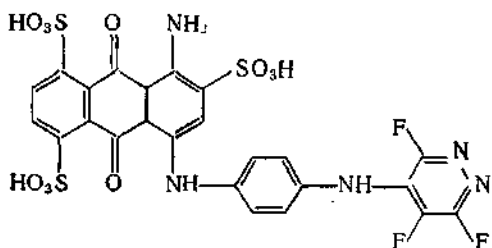
или способный диазотироваться амин



Было предложено вводить в состав активных компонент группы  $-\text{SO}_2-$  [303] и фтор [304] вместо других групп

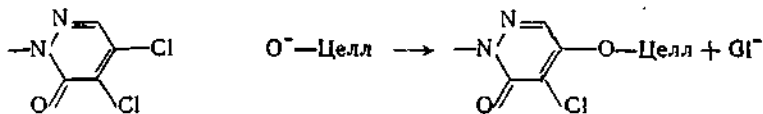


Соответственно синтезированы быстро фиксирующиеся красители для печати. Например [304]

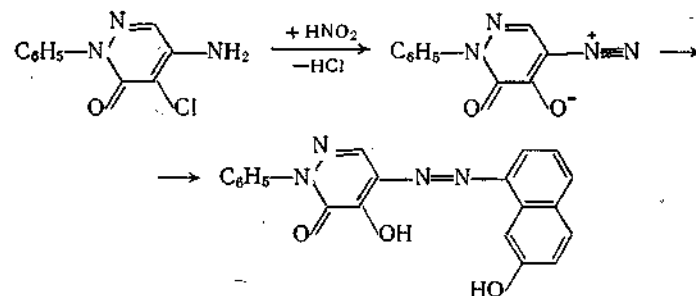


### Производные пиридазона

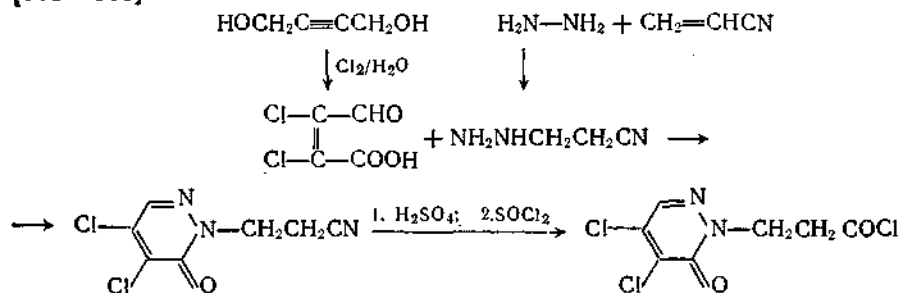
Группировки этого типа описаны в 1965 г. Они входят в состав выпускаемых промышленностью примазиновых Р красителей. В отличие от других гетероциклических активных компонент, нашедших промышленное применение, замещенные в положении 1 (по азоту) производные 6-пиридазона не имеют ароматического характера; 4,5-дигалогензамещенные этого соединения выступают как винилоли карбонилхлорида и реагируют с целлюлозой за счет галогена в положении 4 [305]



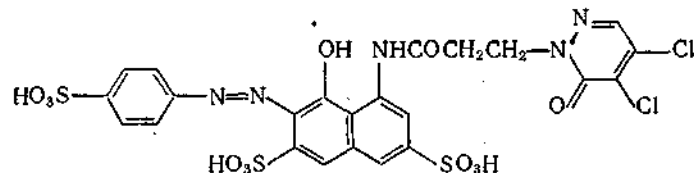
Производные 1-фенил-4-амино-5-хлор-6-пиридазона в ряде случаев способны диазотироваться и сочетаться, т. е. обнаруживают известные ароматические свойства [306]



В качестве исходного продукта при промышленном синтезе активных компонент примазиновых Р красителей используют 2-бутин-1,4-диол, который получается по методу Релле. Промежуточный продукт, мукохлорная кислота, конденсируется с  $\beta$ -гидразинопропионитрилом, образуя при этом циклическое соединение [305—308]



Соответствующий краситель ярко-красного цвета [305, 307]



Так как связь красителя с остатком дихлорпиридазона здесь осуществляется через алифатическое звено, то оставшийся нефиксированным краситель [307] может быть легко смыт с волокна после печати. Кроме того, наличие промежуточной алифатической группировки способствует повышению яркости окрасок и растворимости в воде [305].

В качестве активных группировок были предложены также 1-β-аминоэтил-4,5-дихлор-6-пиридазон [305, 309] и 1-гидроксиметил-4,5-дихлор-6-пиридазон [305]. Если дихлорпиридазонавое кольцо связано с красителем в положении 1 фенильного остатка через группы —N=N—, —NH— [310, 311], или —SO<sub>2</sub>Cl и —COCl [311, 312], то растворимость соответствующих красителей оказывается несколько пониженной и уже не отвечает техническим требованиям.

В качестве подвижной группы для 6-пиридазонов предложен только хлор, несмотря на то, что бром более активен; мукобромная кислота, которая требуется для синтеза 4,5-дибромпроизводных, слишком дорога [305].

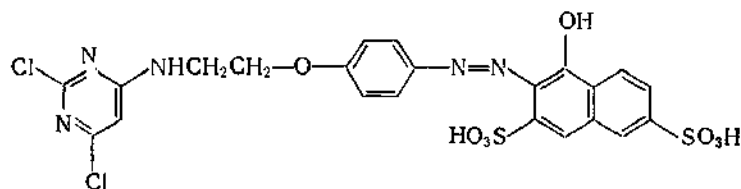
### Производные пиридина

Пиридины наряду с симм-триазидами являются наиболее важными гетероциклическими носителями. На основе пиридиновых производных выпускаются четыре группы красителей для целлюлозы: дримареновые, реактоновые, реафиксовые и левафиксовые Р.

Варьируя связующие звенья, заместители и активные группировки, можно получить пиридиновые красители, отвечающие самым разнообразным требованиям, и в этом смысле они превосходят симм-триазиновые, которые, хотя и отличаются очень высокой активностью, дают окраски, менее устойчивые к гидролизу.

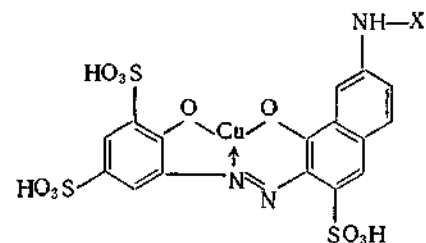
**Хлор (и бром) пиридины, присоединенные к красителю за счет иминогрупп.** Д и х л о р п и р и м и д и н ы. Красители для целлюлозы синтезировали начиная с 1956 г. действием 2,4,6-трихлорпиридина на аминопроизводные растворимых в воде красителей [313—316]. В щелочной среде, однако, происходит диссоциация водорода иминогруппы; при этом остаток дихлорпиридилламина включается в хромофорную систему и красители меняют свою окраску.

Введение в молекулу приведенного ниже красителя алифатического промежуточного звена позволило устранить этот дефект [318]



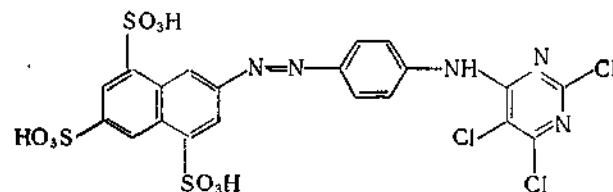
Трихлорпиридины. В результате введения электрофильного заместителя (например, хлора) в положение 5 2,4,6-трихлорпиридина активность соответствующего красителя ( $k_{\text{целл}}$ )

увеличивается [317]. Примером может служить краситель ярко-красного цвета

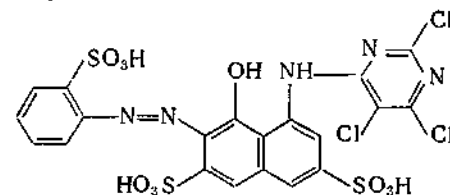


X . . . . .	2,4-Дихлор- пиридин-6-ил	2,4,5-Трихлор- пиридин-6-ил
Количество фиксированных молекул (холодное плюсование), %	63	75
$k_{\text{целл}} \cdot 10^6$ (0,2 н. NaOH, 30 °С), с <sup>-1</sup>	0,7	2,0

Путем конденсации анилина с тетрахлорпиридином в водном ацетоне при 40—50 °С получили 4-фениламино-2,5,6-трихлорпиридин [318a]. Реакция взаимодействия с аминопроизводными красителей также происходит за счет хлора в положении 4. Выпуск соответствующих растворимых в воде красителей начался в 1958 г. [319—321]: краситель желтого цвета, например



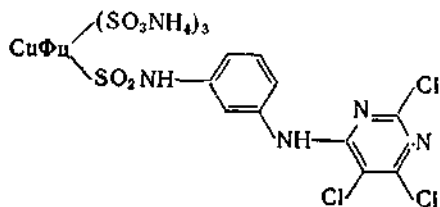
или Реактоновый красный 2В



В 1959 г. всей этой группе красителей было дано название реактоновых [322] или дримареновых [323]. Крашение ими проводится из разбавленных растворов при 95 °С. Избыток красителя легко смывается с ткани. Щелочные пасты очень устойчивы. С волокном они связываются прочно и, более того, обнаруживают великолепную стойкость к мокрой обработке, так как связь пири-

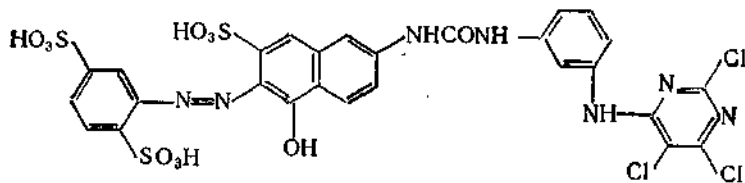
динового остатка с волокном отличается одинаковой прочностью как в кислой, так и в щелочной среде. Красители эти особенно широко применяются для печати и ходового крашения [324].

Синтез одного из красителей осуществляется следующим образом [321]: из *m*-фенилендиамина и тетрахлорпиримидина при перемешивании в содово-щелочном растворе (48 ч, комнатная температура) получается 3-[2',4',5'-трихлорпиримидил-(6')-амино]анилин, который в результате взаимодействия с 1 моль медного комплекса фталоцианин-3,3',3'',3'''-тетрасульфохлорида (сначала 3 ч при 0—20 °С и pH 7,5—8, а затем 12 ч при 20—22 °С в аммиачном растворе) образует фталоцианиновый активный краситель

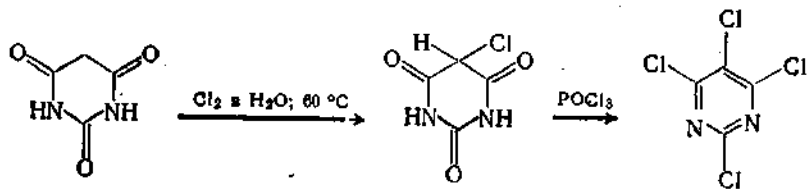


Продукт, далее, растворяют в едком натре и высаливают из раствора.

Красители из группы реактоновых S содержат остатки арилмочевины и используются главным образом для крашения до истощения ванны [325]

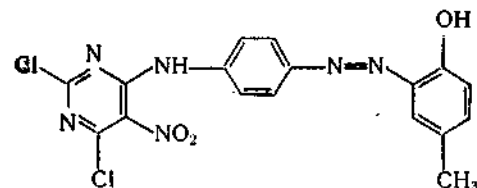


Для получения тетрахлорпиримидина был предложен промышленный синтез из 5-хлорбарбитуровой кислоты [326]

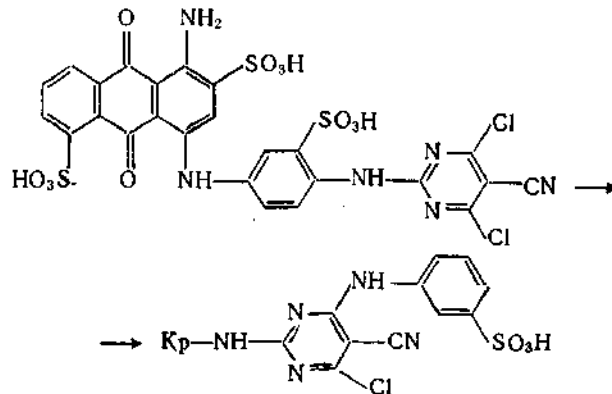


Хлорпиримидины, содержащие различные заместители в пиримидиновом кольце. Для крашения полиамидных волокон применяются (иногда с последующей ще-

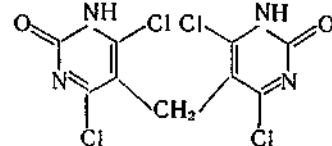
лочной обработкой) нерастворимые в воде производные дихлор-5-нитропиримидина, например краситель желтого цвета [327, 328]



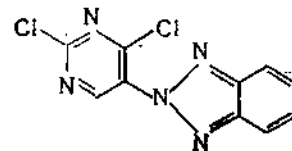
Красители этого типа [329] взаимодействуют с целлюлозой в более мягких, чем производные трихлорпиримидина, условиях, но практического применения не находят, так как связь их с волокном расщепляется очень легко. Разрабатывались также синтезы [330, 331] производных галогенпиримидина, содержащих и другие электрофильные заместители в положении 5. В красителе зеленовато-голубого цвета [331] один атом хлора замещается остатком аммиака или амина; образующийся при этом краситель также обладает значительной активностью [332]



5-Замещенные усложненной структуры синтезируют из 5,5'-метиленис (4,6-дихлорпиримидинов) [333, 334]

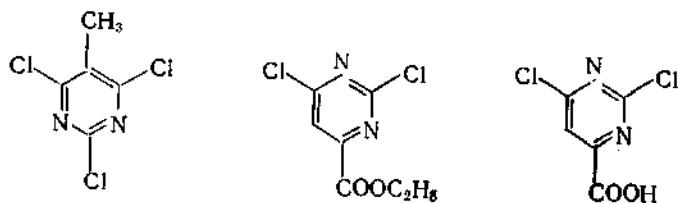


а также из 5-бензотриазолилпроизводных [335]

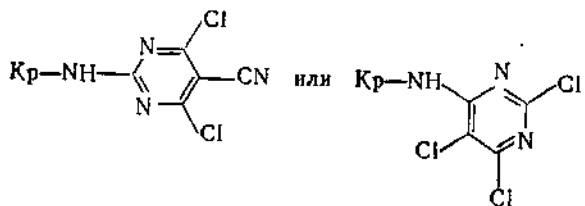




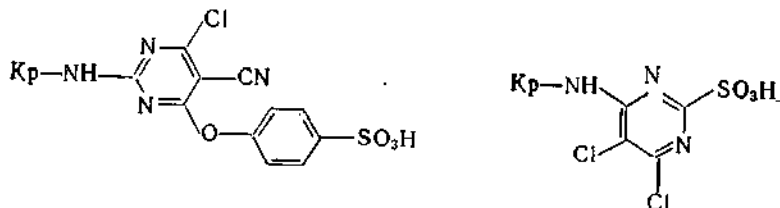
В качестве активной компоненты для азо- [336] и фталоцианиновых красителей используют остатки 5-метил-2,4,6-трихлорпиримидина [337], 4-карбэтокси-2,6-дихлорпиримидина и 4-карбоксо-2,6-дихлорпиримидина [538, 539]



В результате взаимодействия красителей, производных дигалоген- или тригалогенпиримидиламинов, например

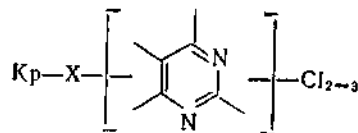


с фенолсульфокислотами [340] или сульфитами [341] образуются соответствующие сульфенокси- или сульфозамещенные, способные за счет этих групп реагировать с целлюлозой



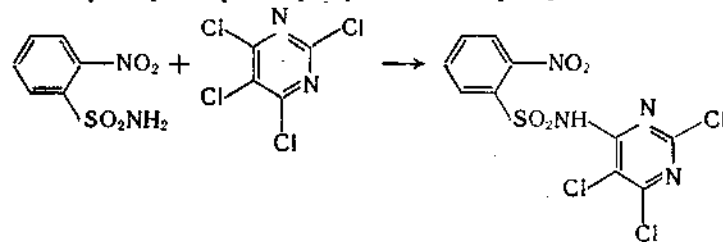
При этом увеличение растворимости в воде, которое само по себе — фактор благоприятный, влечет за собой в некоторых случаях понижение стойкости красителя, связанное с отщеплением сульфогруппы в виде  $SO_2$ .

Красители — производные хлор- и бромпиримидинов, содержащие мостик X общей структуры



где X — различные связующие группировки.

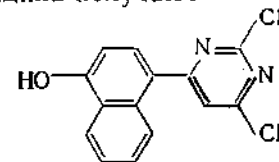
1.  $X = -SO_2NH-$ . Сульфонамидные группы легко ацилируются, например, тетрахлорпиримидином [342]



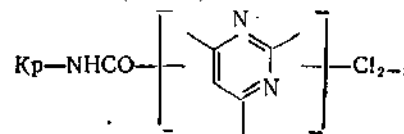
Однако обладающая высокой кислотностью NH-группа легко диссоциирует в щелочной среде, и подвижная группировка дезактивируется.

2.  $X = -O-$  или  $-S-$ . Как фенольные [343—347], так и спиртовые [343—348] гидроксильные (или меркапто-) группы в красителях или соответствующих промежуточных продуктах легко взаимодействуют в растворе ацетона или водного ацетона в присутствии нейтрализующих агентов с 2,4,6-трихлор-, 2,4-дихлор- или 2,4-дихлор-6-метилпиримидинами [344, 345, 348], 2,4,5,6-тетрахлорпиримидином [348, 349] или хлорпиримидинами, содержащими электрофильные заместители в положении 5 ( $-NO_2$ ,  $-CN$ ,  $-COOH$ ,  $-CONH_2$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_2Cl$ ,  $-SO_2NH_2$ ) [346, 347]. В связи с тем что  $-O-$  обладает более электрофильными свойствами, чем  $\text{>NH-}$  группа, и не диссоциирует в щелочной среде, наличие кислородного мостика в молекуле дезактивирует краситель в меньшей степени, чем  $\text{>NH-}$  группа. Таким образом, красители, содержащие такую группировку, отличаются более высокой активностью, чем производные галогенпиримидиламинов.

3.  $X = O$ . Конденсация нафтолов с хлорпиримидинами по реакции Фриделя — Крафта приводит к образованию активных по отношению к волокну азокомпонент [350]. Например, из 1-нафтола и 2,4,6-трихлорпиримидина получают

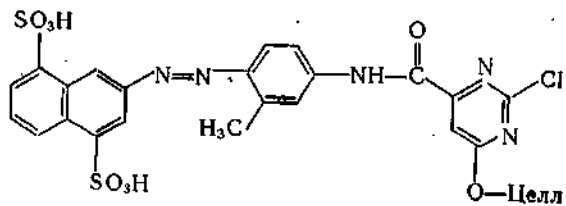


4.  $X = -NH-CO-Y (Y=O)$

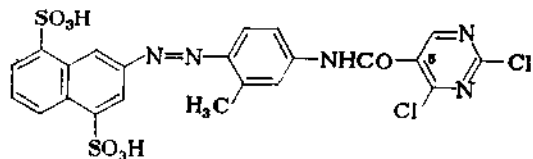


С введением в молекулу электроноакцепторного остатка карбонилхлорида, который нейтрализует дезактивирующее влияние иминогруппы, активность красителя увеличивается; они окрашивают целлюлозу из разбавленных растворов и (частично) при комнатной температуре. Кроме того, в этих случаях, когда остаток пиридина связан с аукохромом не непосредственно, окраски получаются более яркими.

Однако, с другой стороны, влияние пиридинового ядра с его электроноакцепторными свойствами на СО-группу делает карбамидный мостик неустойчивым к гидролизу, а окраски — непрочными к мокрой обработке [351].

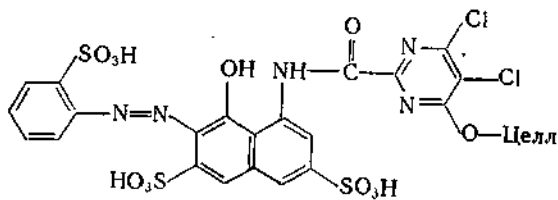


Эти обстоятельства, однако, не играют столь значительной роли в тех случаях, когда мостиковая связь осуществляется за счет относительно более богатого электронами положения 5 в пиридине. Поэтому высокоактивные красители типа [352]



обнаруживают достаточно хорошую устойчивость к мокрой обработке (реактофильные красители).

Красители, полученные [353] из 4,5,6-трихлорпиридин-2-карбонилхлорида, очень легко (уже при комнатной температуре) реагируют с целлюлозой, но карбамидный мостик в этом случае настолько непрочен, что приведенный краситель разрушается уже во время кипячения в щелочном растворе [354]



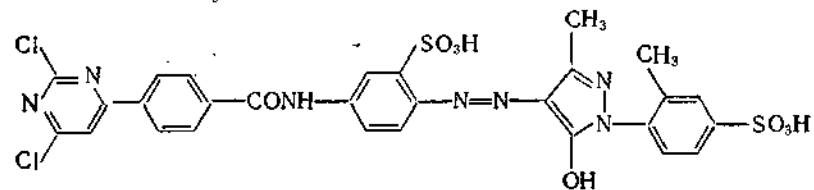
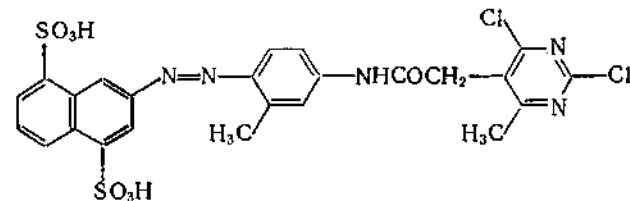
В 2,4-дихлорпиридиноил-5-аминопроизводных красителей один из атомов хлора (предположительно — в положении 4) замещает-

ся сульфо- [355], фенокси- или тиофенокси группой [356], а также остатком аминопроизводного или еще одной молекулы красителя [357, 358]. Во всех случаях активность по отношению к целлюлозе сохраняется.

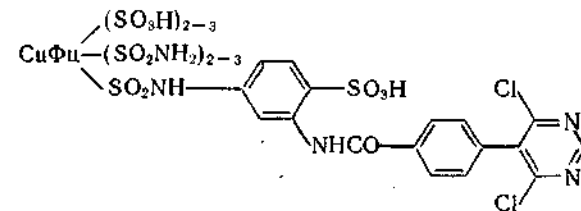
2,4-Дихлорпиридинил-5(или 6)-карбонилхлорид образует в результате конденсации мочевины с гидроксиметиленмалоновым или щавелевоуксусным эфиром с последующим галогенированием полученных таким образом гидроксипиридинкарбоновых кислот с помощью  $PCl_3$ ,  $PCl_5$ ,  $POCl_3$ ,  $SOCl_2$  и т. д. [359].

5.  $X = -NH-CO-Y$  ( $Y$  — алкил, арил, аралкил). 2,4,6-Тригидроксипиридинил-5-уксусная кислота, полученная из эфира этан-1,1,2-трикарбоновой кислоты и мочевины, после галогенирования превращается в 2,4,6-трихлорпиридинил-5-ацетилхлорид. Красители с этим остатком очень активны и дают окраски и печать, обнаруживающие высокую устойчивость к мокрой обработке [360].

Промежуточная группировка  $Y$ , отделяющая карбонильный остаток от пиридинового кольца, как правило, обеспечивает достаточно большую устойчивость красителя к гидролизу карбамидных мостиков, примеры — красители желтого цвета [361, 362]

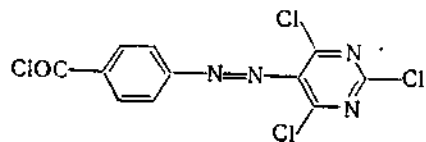


и бирюзового [363]



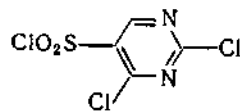
6.  $X = -NH-CO-Y$  ( $Y = -C_6H_4-N=N-$ ). В результате азосочетания [364] диазосоединения из 4-аминобензойной кислоты

с барбитуровой кислотой и последующего хлорирования с помощью  $\text{POCl}_3$  были, например, получены активная компонента

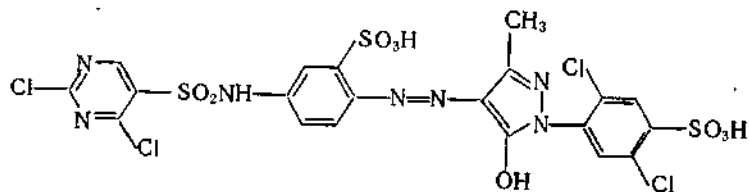


и соответствующие красители, в которых электроакцепторная азогруппа в положении 5 оказывает сильное активирующее влияние на всю систему трихлорпиримидина.

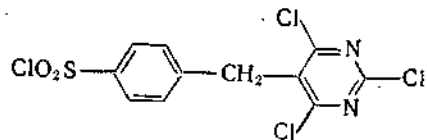
7.  $\text{X} = -\text{HN}-\text{SO}_2-$ . Из урацила получается 5-сульфонилхлорид, который превращается при действии  $\text{POCl}_3/\text{PCl}_5$  в активную компоненту



которую затем используют в синтезе красителей [365] типа



И в этих случаях можно вводить промежуточную группу  $-\text{CH}_2-$  между остатками пиримидина и сульфохлоридным. При этом получают активные компоненты [366] типа

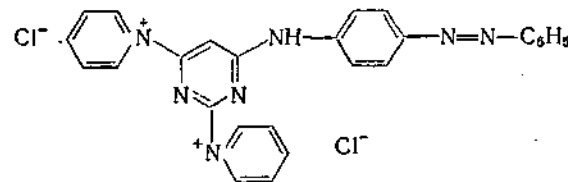


**Пиримидины, содержащие другие подвижные группы.** Аммониевые группы. В 1959 г. было обнаружено, что обладающие сравнительно слабой активностью хлорпроизводные гетероциклов, такие, например, как монохлортриазинилиамино- или дихлор- и трихлорпиримидиламинопроизводные красителей, при взаимодействии с 1 моль третичного амина в водном растворе образуют стойкие аммониевые соли, которые реагируют с целлюлозой гораздо активнее, чем исходные хлорпроизводные [367].

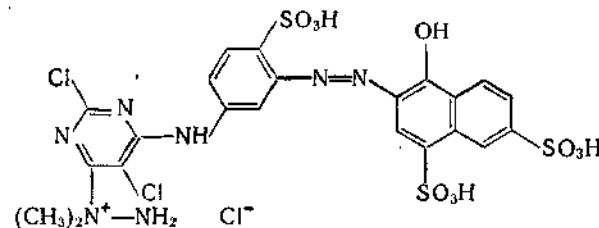
Выяснилось далее, что добавки даже небольших количеств четвертичных производных красителей или их промежуточных

продуктов достаточно для активирования соответствующих хлортриазинов или хлорпиримидинов, так как в процессе взаимодействия с целлюлозой все время происходит выделение третичного амина, катализирующего эту реакцию [368]. Из этих красителей только некоторые монохлортриазинные получили промышленное значение.

Описаны активные красители для целлюлозы, не содержащие сульфогрупп; растворимость этих соединений в воде определяется только наличием подвижной пиридиниевой группировки в молекуле [369]



Было, кроме того, предложено использовать несимметричные производные диметилгидразина [370—373]. Например, в результате конденсации 1 моль несимметричного диметилгидразина с соответствующим трихлорпиримидиламиновым красителем в водном растворе при  $40^\circ\text{C}$  получается ацилгидразониевый краситель, который фиксируется на целлюлозе при плюсовании на холоду в присутствии кальцинированной соды за 6 ч, в то время как фиксирование исходного красителя происходит в растворе едкого натра и в течение значительно более длительного времени

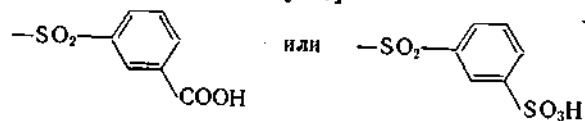


Помимо третичных аминов, например  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  или  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$  [374], и

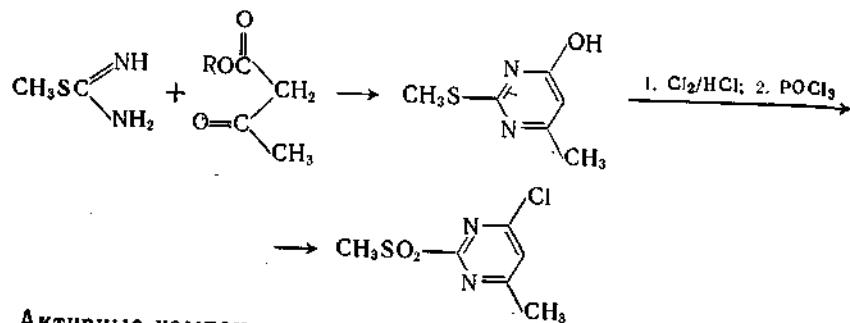
несимметричных диалкилгидразинов, например  $\text{H}_2\text{NN}(\text{CH}_2)_6$  [375], в качестве катализаторов для хлорпиримидиламиновых красителей предложены гидразоны типа  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  [376], а также тетразаы, например  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  [377].

Подвижные сульфонильные группы. В 1963 г. алкилсульфонильные остатки впервые упоминаются в качестве возможных подвижных группировок, присоединенных к производным пиримидин-5-карбоновой кислоты [352]. Подвижные сульфонильные группы связывались с алифатическими и гетероциклическими

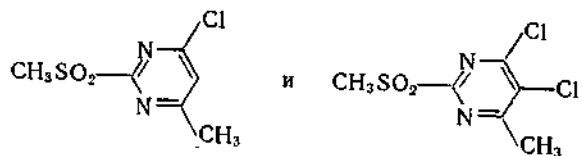
(в частности, пиримидиновыми) соединениями, содержащими и другие гидрофильные остатки [133]



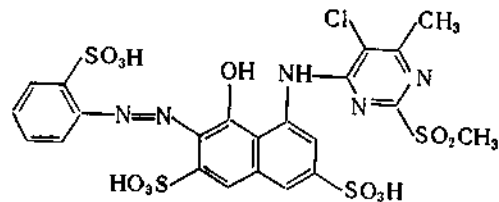
Далее широко разрабатывались синтезы шестичленных гетероцических соединений, содержащих сульфонильные группы, в особенности легкодоступные 2-метилсульфонилпиримидины [303, 378], которые вошли в состав левафиксовых Р красителей, выпущенных в 1966 г.



Активные компоненты



взаимодействуют с аминопроизводными красителей избирательно, за счет хлора в положении 4 [378]:

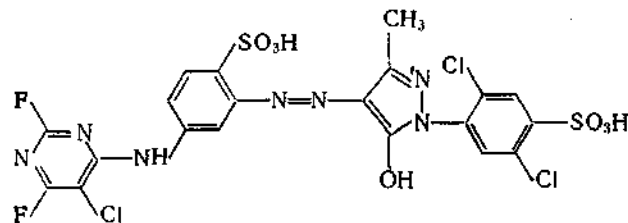


Красители, производные сульфонилпиримидинов, отличаются высокой активностью по отношению к целлюлозе: быстро фиксируются и прочно связываются с волокном. Следует отметить, что в одном каком-либо красителе — хлорпроизводном гетероцикла совместить оба эти качества не удавалось. Объясняются эти свойства сульфонилпиримидинов резким увеличением положительного заряда на углероде в гетероцикле, связанном с сульфонильной группой; в процессе взаимодействия с целлюлозой подвижная

группировка отщепляется и заряд углеродного атома уменьшается [379].

Описаны также производные 2-метилсульфонилпиримидин-4- [380] и 2-метилсульфонилпиримидин-5-карбоновых кислот [381].

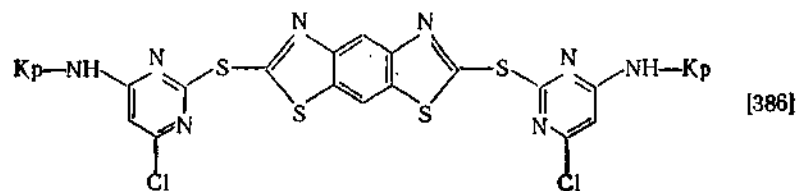
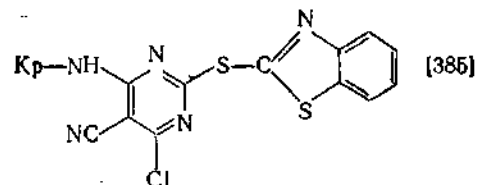
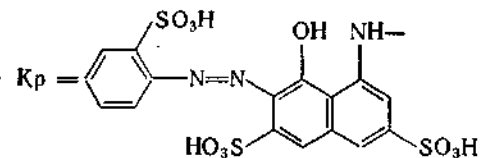
Фторпиримидины. Красители — производные фторпиримидинов появились в 1966 г. [382, 383]

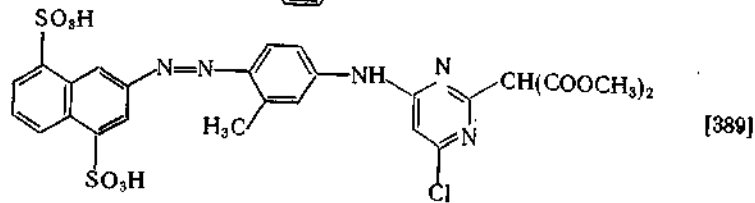
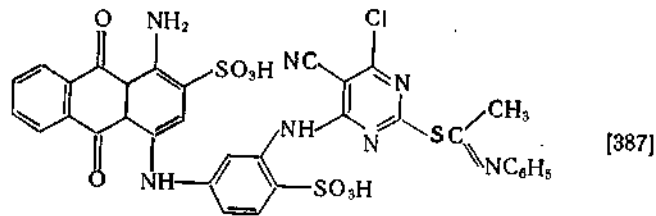
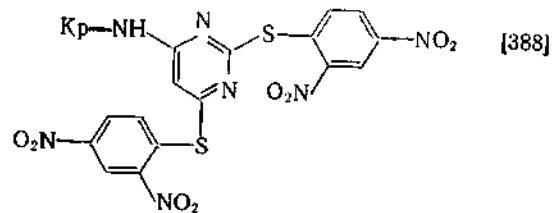


Благодаря высокой электрофильности фтора они по активности не уступают дихлортриазиниловым, т.е. окрашивают целлюлозу из разбавленных растворов при 30—40 °С и закрепляются на волокне после обработки паром за 1 мин. Кроме того, они хорошо окрашивают шерсть и обладают прекрасной устойчивостью к мокрой обработке. Промышленный выпуск этих красителей начался в 1970 г.

Новые активные компоненты получают действием фтористоводородной кислоты или ее солей на соответствующие хлорпиримидины [384].

Прочие подвижные группы. В ряде патентов приводятся различные вариации структуры пиримидиновых производных, пока не получившие, однако, практического применения:

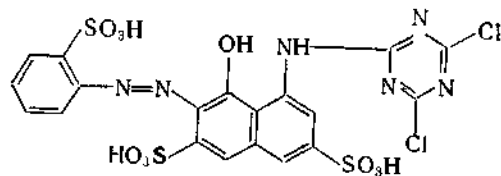




### Производные *симм*-триазина

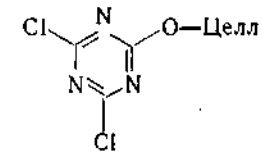
Существует четыре типа этих соединений: моногалоген- и дигалогензамещенные *симм*-триазины, галогензамещенные, не содержащие иминогрупп, и, наконец, *симм*-триазины, содержащие не галогены, а другие подвижные заместители.

**2,4-Дигалоген-*симм*-триазин-6-иламинопроизводные.** Дихлор-*симм*-триазиниламинопроизводные. В 1954 г. было обнаружено, что растворимые в воде и обладающие слабым средством к волокну красители, дихлортриазиниламинопроизводные, например Проционовый ярко-красный M-2BS

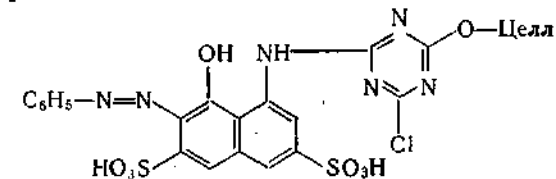


интенсивно окрашивает целлюлозу при комнатной температуре из водно-щелочного раствора. Окраски получаются очень прочными к мокрой обработке. Таким образом, эти красители, наряду с монохлортриазиниламиновыми (проционовые H и цибакроновые), оказались технически самыми важными.

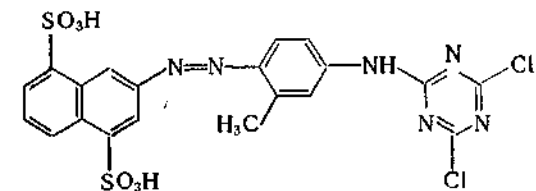
Исторически появлению этих красителей предшествовали неудачные попытки синтеза активных красителей, химически связанных с целлюлозой из водных растворов [390]. В 1929—1930 гг. тщательно изучалось образование продуктов взаимодействия цианурхлорида (и других галогенированных гетероциклов) в растворе ксилы с алкалицеллюлозой



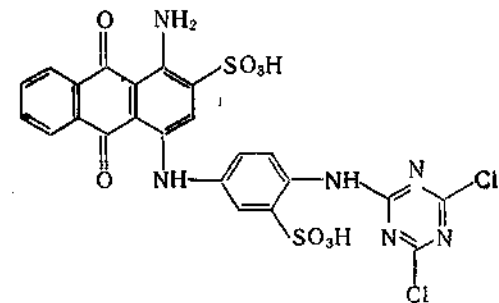
способных далее окрашиваться растворимыми в воде аминопроизводными красителями и давать устойчивые к мокрой обработке окраски [391]



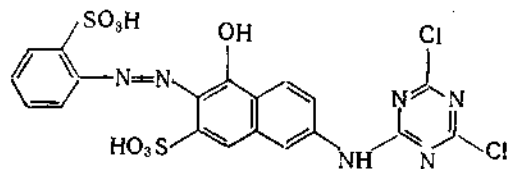
В первых патентах предлагалось производить крашение и печать по целлюлозе растворимыми в воде азо- [392] и антрахиноновыми [393] красителями, содержащими галоген-*симм*-триазиниламиногруппы, в такой последовательности: сначала плюсование в нейтральном водном растворе, например Проционовым желтым M-RS



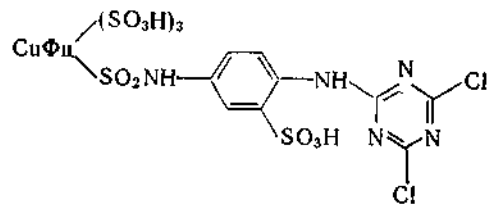
или Проционовым синим M-3GS



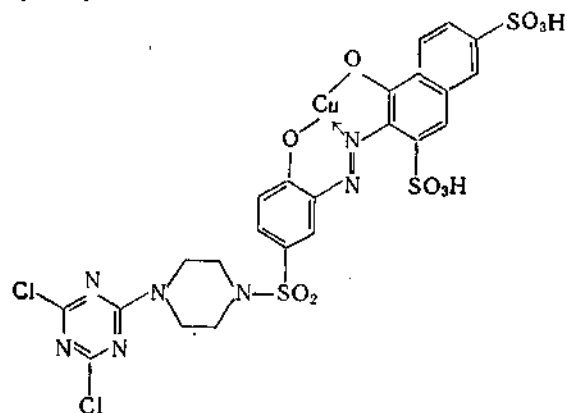
а затем нагревание в течение 1 ч в растворе поваренной соли в присутствии щелочи для закрепления на волокне. Для печати рекомендуется паста, в состав которой помимо красителя входят мочевины, загустка и бикарбонат натрия, при запаривании образующий более щелочной карбонат, необходимый для фиксации. Дополнительно [393] при крашении антрахиноновыми красителями [394] рекомендована обработка нейтрализующим агентом до или после крашения. Патентованы с самого начала упомянутые выше красители, а также Пропионовый ярко-оранжевый M-GS [395—398]



Далее, были выпущены производное фталоцианина [399]

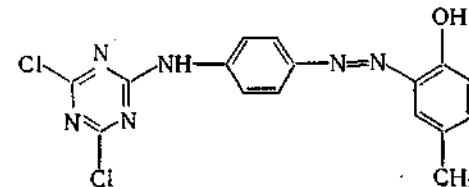


и некоторые металлсодержащие азокрасители с аминоалкильным мостиком между красителем и галоген-симм-триазинильным остатком, например [400]



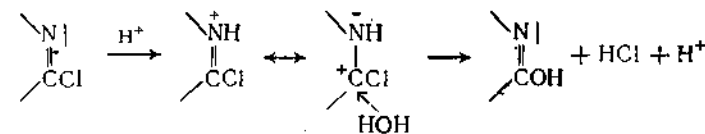
Для печати и крашения натуральных и синтетических полиамидных волокон предложены растворимые в воде дисперсные

[403], а также дихлор-симм-триазиниламиновые красители [401, 402]. Например, краситель желтого цвета [403]

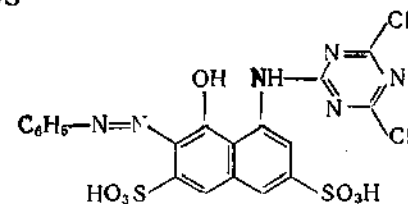


Для крашения модифицированных основаниями полипропиленовых волокон рекомендуются дисперсные красители, содержащие дихлортриазининовые остатки [403].

Крашение дихлор-симм-триазиниламиновыми красителями целлюлозы происходит из разбавленных щелочных солевых растворов при 20—30 °С, так что они безусловно являются наиболее активными из всех выпускаемых промышленностью. Однако их недостаток — склонность к гидролизу с образованием HCl, который протонирует триазин и каталитически ускоряет течение этого процесса



Поэтому для обеспечения стойкости при хранении к красителям добавляют фосфатные буферы [404]. Так, в Пропионовом ярко-красном M-5BS



содержится по меньшей мере 10% смеси 7 ч. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и 12,5 ч. KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH 6—8) [405].

Как буферные смеси для дихлортриазиниламиновых красителей [406] используют также диалкиламиноарилсульфокислоты и их соли, например диэтилметаниловую кислоту.

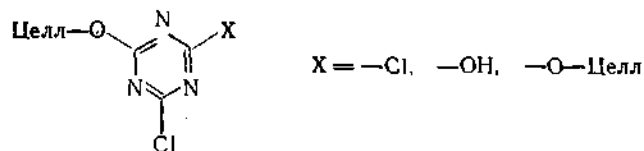
Печатные пасты можно стабилизировать с помощью серусодержащих соединений типа 2-меркаптобензотиазола и его солей. В этом случае гидролиз подавляется благодаря частичному замещению хлора остатком бензотиазола, способным к взаимодействию с гидроксилами целлюлозы при запаривании в щелочной

среде. Для установки на тип красителей Проционовых М, содержащих фосфатные буферы, применяют тростниковый сахар [408].

Следующим шагом на пути преодоления чувствительности к гидролизу этих красителей была разработка технологии, предусматривающей прибавление точно рассчитанного количества щелочи в красильный раствор непосредственно перед крашением [409]. Следует отметить, что кислотному гидролизу красители подвергаются не только в субстанции, но и фиксированные на волокне [410].

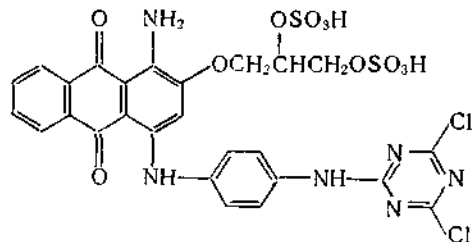
Расщепление связи волокно — краситель происходит и в процессе длительного хранения окрашенных тканей в кислой атмосфере промышленных складских помещений и под действием атмосферного углекислого газа. Поэтому, несмотря на то что незначительные количества образующегося на волокне красителя легко смываются, закрашивание поля все же может происходить при простом увлажнении набивной ткани.

Полученные по методу Холлера и Хекендорна производные целлюлозы типа



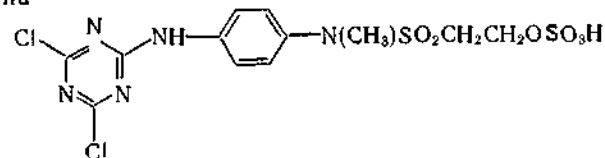
после конденсации с первичными или вторичными моно- или ди-аминами в водном растворе при повышенной температуре дают фиксированные на волокне готовые красители или промежуточные продукты этих красителей [411].

Предложены дихлортриазинные красители, не содержащие сульфогрупп и растворимые в воде за счет гидроксильных групп, этерифицированных серной кислотой или *m*-сульфохлоридом бензойной кислоты [412]:



Полимеры, содержащие гидроксильные группы, например поливиниловый спирт, сшиваются с дихлортриазиниламиновыми производными в щелочной среде. Если при этом на целлюлозное волокно наносятся красители типа проционовых М [413], то получают окрашенные покрытия. Бесцветные структурирующие

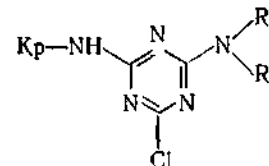
агенты типа



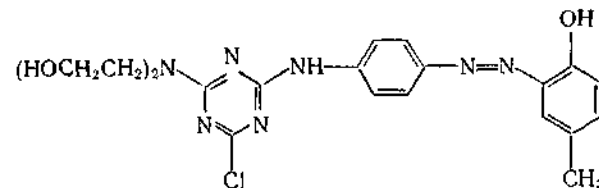
при запаривании в присутствии щелочей образуют пигментные пленки с более высокомолекулярными полигидроксипроизводными (тилоза, поливиниловый спирт) [414].

Было обнаружено, что и цианурбромид пригоден для синтеза активных красителей, которые, однако, практического значения не приобрели [415].

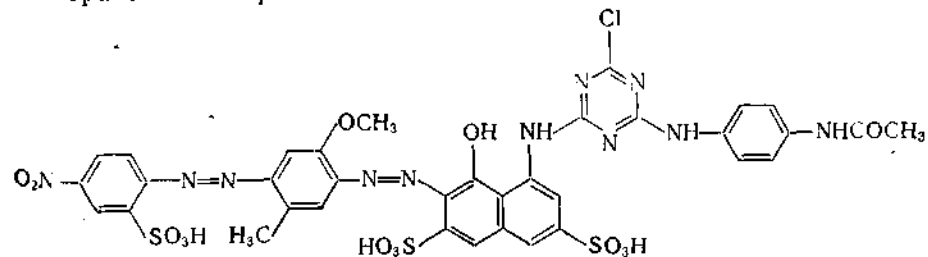
**Моногалоген-симм-триазиниламинопроизводные.** Растворимые в воде 2-хлор-4-аминотриазин-6-иламинопроизводные красителей типа



известны под названием цибакроновых и проционовых Н и применяются в особенности для печати и ходового крашения целлюлозы. В качестве дисперсных они используются для крашения полиамидных волокон (проциниловые) и обладают хорошей стойкостью к мокрой обработке [416], например Проциниловый желтый GS



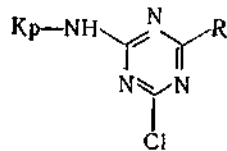
С конца 20-х годов было выпущено несколько прямых красителей, содержащих остаток монохлор-симм-триазина, например Хлорантинный прочный синий 8G



Вскоре после того как выяснилось, что хлортриазиниламиновые красители при крашении из водно-щелочного раствора образуют с целлюлозой химическую связь и окраски при этом получаются прочными, были проведены работы по синтезу [417] и применению [418] монохлортриазиниламиновых красителей для активного крашения. В результате с 1957 г. начался выпуск многочисленных дибакроновых и проционовых Н красителей.

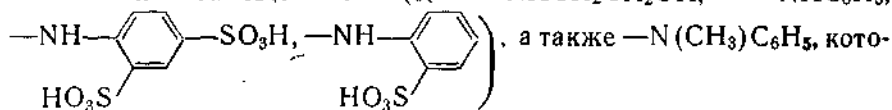
Кроме монохлормоноамино-*симм*-триазиниламиновых производных были предложены и монохлормоноалкокси- и монохлорарилокси-*симм*-триазиниламиновые [417].

В ряду монохлор-*симм*-триазиниламиновых соединений, варьируя R



можно получать красители, отличающиеся разнообразными свойствами — растворимостью, активностью и сродством к волокну.

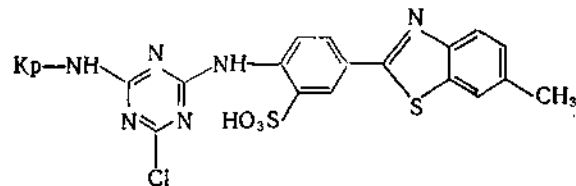
Красители, принадлежащие к группе дибакроновых, проционовых Н и проционовых супра, с двумя активными группами в молекуле, содержат, помимо свободной аминогруппы ( $R = \text{NH}_2$ ), также и замещенные ( $R = -\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{NHC}_6\text{H}_5$ ,



а также  $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ , которые, как правило, вводятся в молекулу на второй стадии реакции действием аммиака или соответствующего амина на исходное ди-хлортриазиниламинопроизводное в водном растворе при 20—50 °С [417]. Алкиламиногруппа дезактивирует хлор в большей степени, чем амино- или ариламиногруппа, а красители, содержащие диалкиламиногруппу, для практических целей оказываются вообще непригодными. Сульфогруппа в *орто*-положении к мостиковой NH-группе, точно так же, как остаток N-метиланилина, снижает сродство активного красителя к волокну. Используя эти свойства, например высокую степень сродства к волокну и тенденцию к ассоциации, т.е. чувствительность к соли, например, производных И-кислоты, можно комбинировать их таким образом, чтобы получить в одном ряду красители, сходные по активности, растворимости и сродству к волокну.

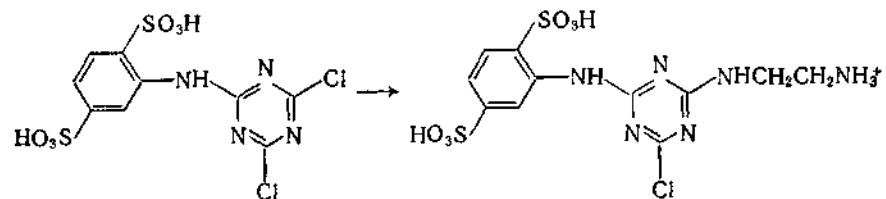
В многочисленных патентах описаны специфические заместители R или типы этих заместителей. Одним из таких заместителей, значительно увеличивающих сродство красителя к волокну, яв-

ляется дегидротолуидинсульфокислота [419]



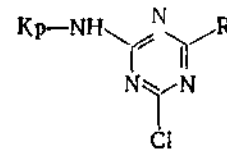
Так как сродство к волокну снижается в присутствии таких заместителей, как N-алкиламинобензолсульфо- или карбоновые кислоты, красители с этими заместителями используются главным образом в печатных пастах. Следует отметить, что при этом увеличивается не только растворимость в воде, но и устойчивость щелочных паст к гидролизу [420].

Если связующим звеном между крупной молекулой красителя (например, фталоцианина меди) и активной группировкой служит алифатический остаток, то растворимость и диффузионная способность соединения увеличиваются, а сродство к волокну падает. Промежуточный продукт, который в результате конденсации, например, с медным производным фталоцианинсульфохлорида дает ценные активные красители бирюзового цвета, получается взаимодействием



с монопротонированным этилендиамином при pH 6,5—7,5 и 25—45 °С [421].

Ниже перечислены специфические заместители R, введение которых обеспечивает, с одной стороны, повышение растворимости, а с другой — снижение в некоторых случаях сродства красителей к волокну:



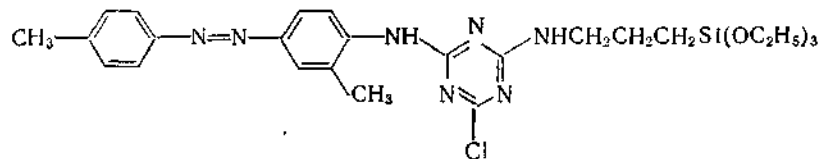
где R — остаток анилин-2,5(и 2,4)-дисульфокислоты [422], сульфогранулированных кислот\* [423], *n*-аминобензойной кислоты [424],

\* Особо устойчивы в составе паст для печати.



$\beta$ -аминоэтансульфонокислоты [425], *m*-толуидин- $\omega'$ -сульфонокислоты [426], фениламиноэтансульфонокислоты [427], а также  $-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-$   
 $-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$  [428],  $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  [429].

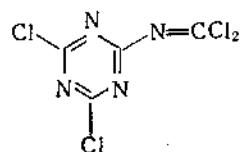
Можно получать красители, обладающие самыми разнообразными свойствами, вводя в молекулы остатки различных аминов. Так, красители, содержащие аминоксилановые группы, окрашивают не только целлюлозу, но и стеклянные волокна [430]



Дихлортриазиниламинопроизводные при взаимодействии с  $\text{CH}_3\text{ONH}_2$  при комнатной температуре образуют очень активные монохлортриазиниловые красители [431]. С такой же легкостью реагируют с ними и производные гидразина, например фенилгидразинсульфонокислоты [432].

Наличие заместителя, обладающего такой основностью, как гидразин, вызывает понижение положительного заряда углеродного атома в триазине, а значит, и активности красителя, в то время как монохлортриазиниловые красители, содержащие остаток диметиламиносульфонидина  $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  [433], обнаруживают повышенную по сравнению с красителями типа цибакроновых активность. Однако в присутствии более концентрированной щелочи водород  $\text{NH}$ -группы ионизирует, вследствие чего падает подвижность хлора в триазиниловом остатке.

Принадлежащие к этому же типу красители, полученные из дихлорида 2,4-дихлор-*симм*-триазин-6-илизоцианата

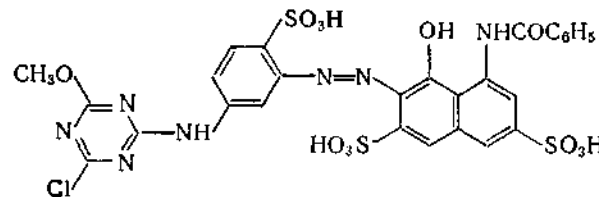


интересны с теоретической точки зрения, но практического значения не имеют. Это соединение образуется в качестве побочного продукта в процессе тримеризации  $\text{ClCN}$  в цианурхлорид, а также получается хлорированием 2,4-дихлор-6-диметиламино-*симм*-триазина при высокой температуре [435].

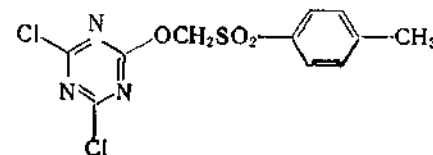
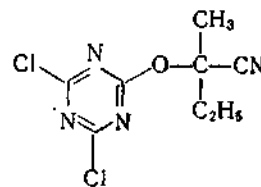
Осуществить взаимодействие с красителем конденсацией с одним из атомов хлора в триазине, или с обоими, удается только после того, как замещены оба хлора изоцианатной группой, которые отличаются исключительной подвижностью и легко гидролизуются [434].

В 2-хлор-4-алкокси(арилокси)-*симм*-триазин-6-иламинопроизводных хлор инактивирован в меньшей степени, чем в монохлормоноамино-*симм*-триазиниламиновых красителях (группы цибакроновых и проционовых  $\text{H}$ ), так как группа  $-\text{OR}$  обладает менее выраженными основными свойствами.

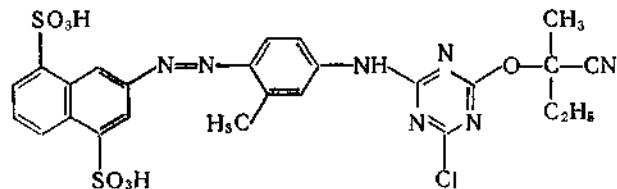
Промышленный выпуск быстро фиксирующихся красителей, названных цибакроновыми Пронт для печати, начался лишь в 1968 г., хотя исследования в этой области проводились в 1956 г. [399, 436—438] ( $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  и т. д.). В результате конденсации метоксидихлортриазина, который легко получается из цианурхлорида и метанола в присутствии воды и бикарбоната натрия, например, с 1,3-диаминобензол-4-сульфонокислотой при 20—30 °C образуется 1-(2'-хлор-4'-метокситриазин-6'-ил)-амино-3-аминобензол-4-сульфонокислота. После diazotирования и сочетания с бензоил-Аш-кислотой получается краситель красного цвета [437]



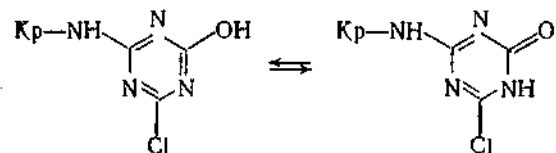
Подвижность хлора под влиянием метоксигруппы уменьшается незначительно; если же в алкильный остаток вводятся электрофильные заместители, понижающие основность кислорода, то этот эффект еще в большей степени ослабевает. Поэтому оказывается возможным конденсировать цианурхлорид с циангидрином (который получается *in situ* из кетона и  $\text{KCN}$ ) [439] или с  $\alpha$ -оксиметилсульфонами [440]



и далее синтезировать высокоактивные монохлортриазиновые красители, например:

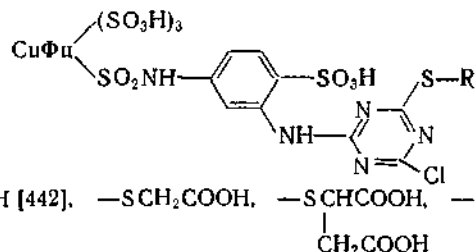


Следует остановиться также на 2-хлор-4-гидрокси-симм-триазин-6-иламинопроизводных



которые являются продуктами гидролиза дихлортриазиновых красителей либо получаются ацилированием аминами производных красителей водным раствором натриевой соли 2,4-дихлор-6-гидрокси-симм-триазина [441]. В отличие от метоксихлортриазиновых, эти красители реагируют с волокном очень медленно. Существуют они главным образом в лактатной форме.

2-Хлор-4-алкилтио(арилтио)-симм-триазин-6-иламинопроизводные красителей. В дихлортриазиновых красителях один из атомов хлора легко замещается остатком меркаптана или тиофенола; при этом образуются активные, но обладающие меньшей субстантивностью соединения [442]

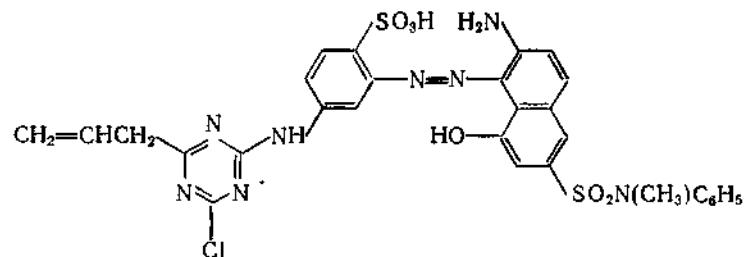


R = *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H [442], -SCH<sub>2</sub>COOH, -SCHCOOH, -SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH [443]

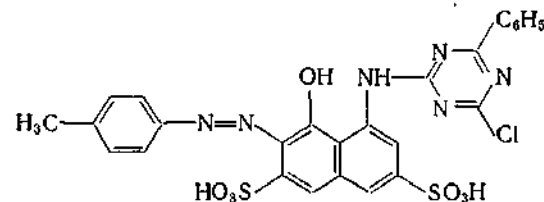
Исходным продуктом для синтеза красителей [444] типа Кр-NH-C(=N)-N=C(Cl)-NH<sub>2</sub>, содержащим в положении 4 водород или

остаток углеводорода, служит 2,4-дихлор-симм-триазин, который получается путем смешанной тримеризации 2 моль хлорциана и 1 моль цианистоводородной кислоты. Красители эти используются для крашения целлюлозы, например, плюсованием на холоду.

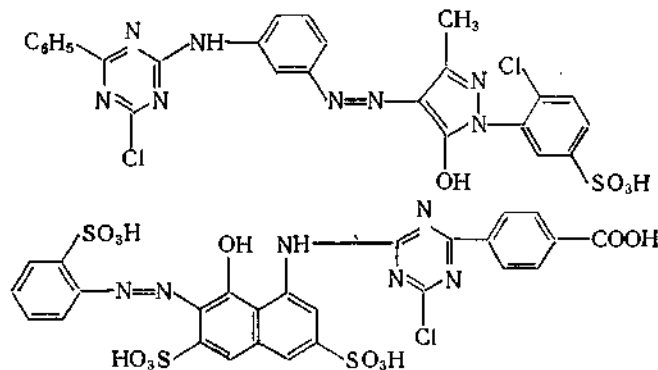
2-Метил(и 2-фенил)-4,6-дихлор-симм-триазины и их производные уже применялись в 1955 г. в качестве активных компонент в моноазокрасителях для шерсти [445]:



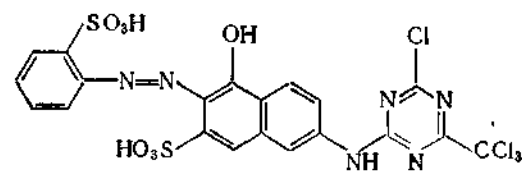
С аминами производными красителей они легко конденсируются при 30—40 °С и рН 6,5—7 в водном растворе [446]



Для синтеза активных красителей использовались 2-фенил-4,6-дихлор-симм-триазин и его производные, которые уже ранее получались в процессе синтеза кубовых красителей [412, 447, 448]

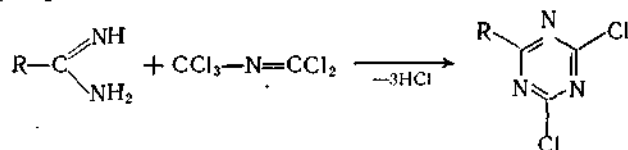


В качестве активной компоненты для монохлортриазиновых красителей



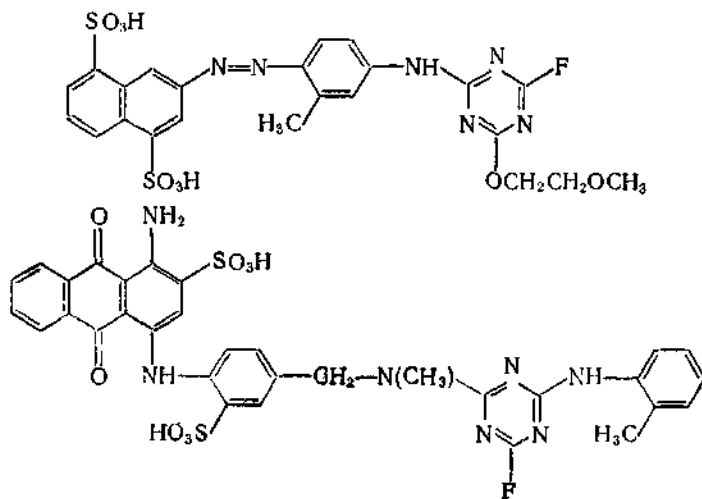
испытывались также 2-стирил(и 2-трихлорметил)-4,6-дихлор-*симм*-триазины [449, 450]. По активности красители, содержащие трихлорметильную группу, обладающую сильно выраженной электрофильностью, не уступают дихлортриазинным. Однако сродство к целлюлозному волокну при этом значительно понижается.

Возможности введения в положение 6 углеводородного радикала (в особенности, алкильного) были невелики и, в частности, ограничивались реакциями Гриньяра до тех пор, пока не удалось получить эти соединения конденсацией соответствующих амидинов с дихлоридом трихлорметилизоцианата, который с легкостью образуется при хлорировании хлорангидрида диметилкарбаминной кислоты [451]



R = H, алкил, арил

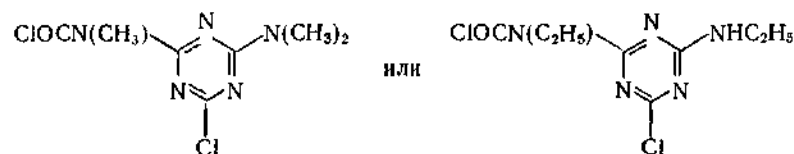
2-Фтор-4-замещенные *симм*-триазин-6-иламинопроизводных красителей. Цианурфторид [452] и другие фторпроизводные триазина были синтезированы и испытаны в качестве потенциальных активных компонент сравнительно недавно. Наиболее интересными по своим свойствам оказались 2-фтор-4-алкокси- и 4-алкиламино-*симм*-триазинил-6-аминопроизводные, сочетающие в себе высокую активность дихлортриазинных красителей и устойчивость к мокрой обработке, свойственную монохлортриазинным [453, 454]



Соединения, содержащие между галоген-*симм*-триазинным остатком и красителем вместо иминогруппы другие мостики. Цианурхлорид и его монозамещенные гладко конденсируются с растворимыми [455, 456] или нерастворимыми [457] в воде красителями, содержащими способные ацилироваться гидроксигруппы. При этом образуются активные красители, способные окрашивать не только целлюлозу [455] и шерсть [456], но и полиамидные волокна [457].

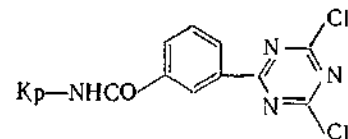
Первичные или вторичные сульфонамидные группы, так же как фенолы, легко ацилируются цианурхлоридом и его производными (например, при 0–5 °С и pH 11,5) и образуют активные красители, пригодные для крашения целлюлозы [458] и шерсти [459].

Галоген-*симм*-триазинилкарбамилхлориды типа

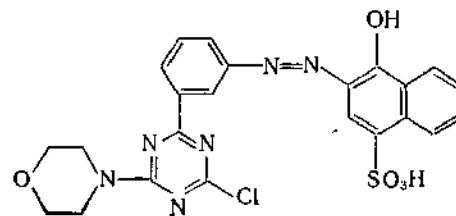


легко получают действием фосгена на производные 2,4-диамино-6-хлор-*симм*-триазина [460], а соответствующие красители отличаются более высокой активностью, чем содержащие в качестве мостика иминогруппу.

Для ацилирования аминопроводных красителей применяются галоген-*симм*-триазинилбензоилхлориды. При этом реакция проходит за счет карбонилхлоридной группы и образуются красители [461] типа

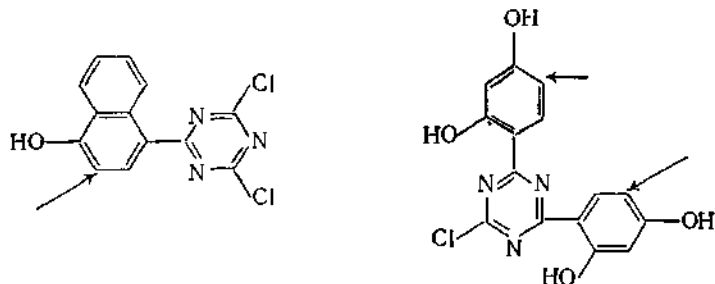


Галоген-*симм*-триазины, непосредственно связанные с хромофором. 2-Фенил-4-хлор-6-амино-*симм*-триазины, содержащие в фенильном остатке способную диазотироваться аминогруппу, не использовались в качестве активной диазокомпоненты [462]. Соответствующие красители, например



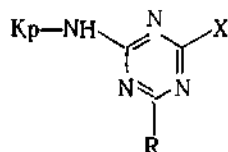
особой активностью не отличаются. Закрепляются они на волокне плюсованием в присутствии едкого натра с последующим запариванием.

Нафтолы и фенолы конденсируются с цианурхлоридом по реакции Фриделя—Крафтса (в присутствии  $AlCl_3$ ), образуя при этом активные компоненты для азосочетания типа [463—465]



и далее растворимые в воде красители для целлюлозы [463—464], а также дисперсные красители для полиамидных волокон [464].

**Производные симм-триазина, содержащие вместо галогена другие подвижные группы.** симм-Триазины в качестве носителей подвижных групп играют в технике важную роль, поэтому структура этих соединений варьировала очень широко. Описаны следующие типы производных



где R — любой заместитель, в большинстве случаев либо аминогруппа, либо идентичный X; X — подвижная группа, способная к нуклеофильному замещению (табл. I.2).

**Четвертичные аммониевые группы.** В 1959 г. было обнаружено, что монохлортриазинные красители в водном растворе легко конденсируются с третичным основанием (например, с триметиламином, пиридином или с Дабко—1,4-дизабидцикло-[2,2,2]октаном), образуя триазиламмониевые соединения, обладающие повышенной активностью по отношению к целлюлозе, например [467]:

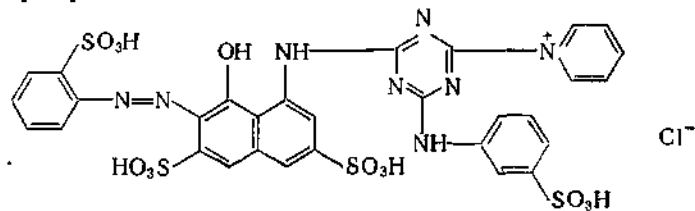


Таблица I.2

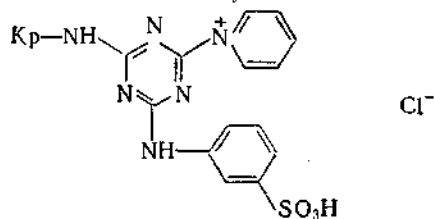
Группа X, способная к нуклеофильному замещению

№ по порядку	X	Литература	№ по порядку	X	Литература
1	$-N^+(CH_3)_3$ , $-N^+$ (бензол), $-N^+$ (пиридин)	[367, 368, 466—468]	10	$-S$ (индол)	[385, 386]
2	$CH_3$ , $-N^+(CH_3)_2-NH_2$ , $-N^+$ (пиперидин)	[370, 469]	11	$-S-SO_3H$	[475]
3	$-N^+(CH_3)_2-N=C(CH_3)_2$	[376]	12	$-SH$	[471, 476]
4	$-N^+(CH_3)_2-N=N-N(CH_3)_2$	[377]	13	$-S$ (бензол), $-NO_2$	[388]
5	$-SO_3H$	[470, 471]	14	$-O$ (бензол), $-SO_3H$	[477]
6	$-SO_2CH_3$ , $-SO_2C_6H_5$ , $-SO_2C_6H_4COOH$ -м	[303, 378], [133]	15	$-O$ (бензол), $-SO_3H$ , $HO_3S$	[478]
7	$-SCN$	[472, 473]	16	$-OCH_2Cl$	[479]
8	$-S-C(=NH_2)NH_2$ , $-S-C(=NH)CH_3$	[472], [387]	17	$-N_3$	[480]
9	$-S-C(=S)N(C_2H_5)_2$	[474]	18	$-PO(OCH_3)_2$	[481]
			19	$-CCl_3$	[482]
			20	$-CN$	[483]
				$-CH(COOC_2H_5)_2$	[389]

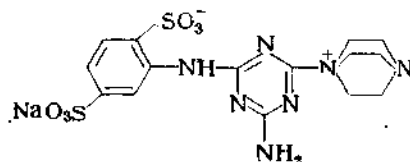
Совершенно неожиданным оказалось, что новые производные триазина окрашивают целлюлозу так же, как дихлортриазинные красители, из разбавленных растворов при 25 °С и дают окраски не уступающие монохлортриазинным по прочности к мокрым обработкам. Еще более возросла практическая ценность этой группы красителей, когда выяснилось, что для увеличения активности монохлортриазинных красителей требуются не стехиометрические количества третичного основания, а значительно меньшие (около 10 мол. %); достаточно даже бывает каталитических количеств амина, постоянно выделяющегося в процессе взаимодействия с целлюлозой.

Для активирования монохлортриазинных красителей можно прибавлять не свободные третичные амины, а небольшое

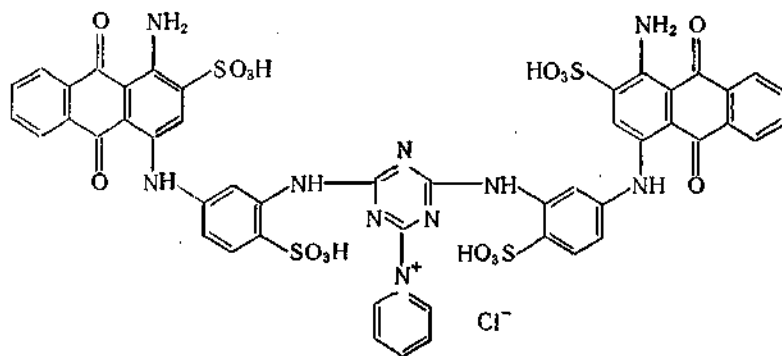
количество кватернизованного красителя, например [368, 466]



или четвертичного азотсодержащего основания, не обладающего красящими свойствами, например [466a]

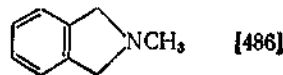
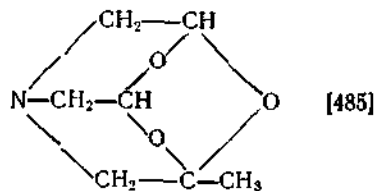


Помимо азо- и антрахиноновых красителей, содержащих триазиламмониевые группы [467], описаны и содержащие два хромофорных остатка бромаминовой кислоты, например [468]:



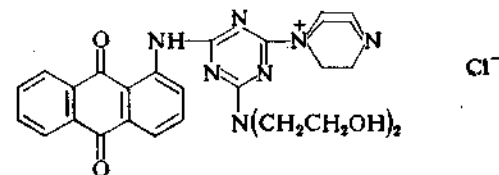
В некоторых случаях для кватернизации монохлортриазиниламиновых красителей рекомендуют специфические третичные амины:

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  [374, 484]; изоникотиновую кислоту [487, 488], а также



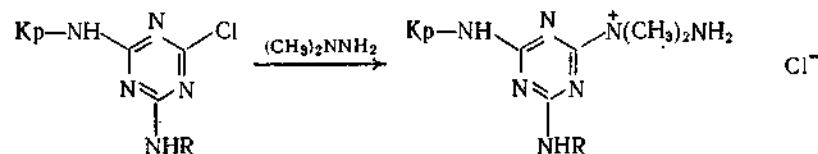
С помощью третичных аминов можно активировать и монохлортриазининовые красители, содержащие остаток мочевины в качестве мостика между триазиновым кольцом и красителем [489].

Растворимость красителей, не содержащих сульфогрупп, например

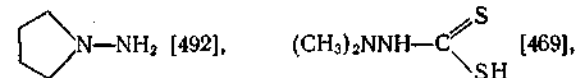
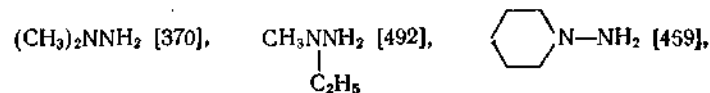


в воде обеспечивается только наличием триазиламмониевых и этаноламиновых групп, и окрашивают они целлюлозу либо в обычных условиях — в присутствии щелочей [490], либо без них, с последующей обработкой анионными поверхностно-активными соединениями (например, динатриометандисульфатом) [491].

Четвертичные гидразониевые группы. Триазинилгидразониевые соединения [370, 469, 492] тоже легко получают действием *N,N*-диалкилгидразинов и их производных на соответствующие хлортриазины



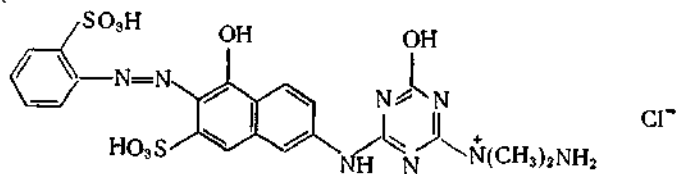
*N,N*-Дизамещенные гидразины, подобно третичным аминам, активируют красители, например



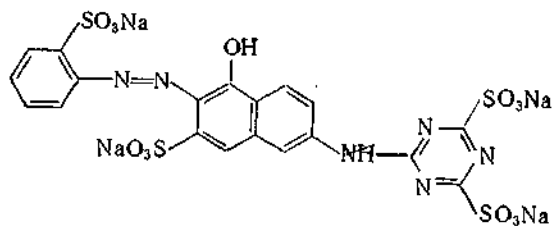
Запатентованы все азо-, антрахиноновые и фталоцианиновые красители, содержащие триазинилгидразониевые группы, пригодные для активных красителей [371—373].

2-Хлор-4-гидрокси-*симм*-триазин-6-иламиногруппа, которая сама по себе реагирует с волокном очень медленно, становится

практически активной после кватернизации с помощью *N,N*-диметилгидразина [493]

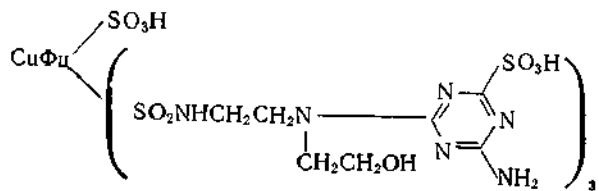


Сульфогруппы. В дихлор- и монохлортриазинах хлор легко замещается сульфитными анионами [470]. Так, при прибавлении нейтральной водной суспензии 2-(2',4'-дихлор-*симм*-триазин-6'-иламино)-5-гидрокси-нафталин-7-сульфокислоты к водному раствору сульфита натрия при комнатной температуре в течение 2 ч происходит превращение его в соответствующее 2,4-дисульфотриазинпроизводное, которое после сочетания с диазотированной анилин-2-сульфокислотой дает хорошо растворимый в воде активный краситель [470]:



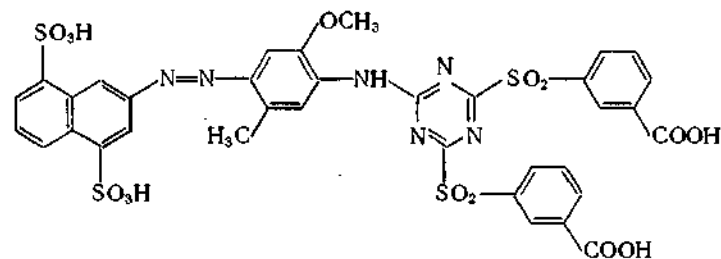
Краситель окрашивает при плюсовании на холоду в присутствии бикарбоната натрия ткани из целлюлозы в яркие оранжевые тона.

Несмотря на известную неустойчивость и тенденцию к отщеплению сернистой кислоты, эта группировка используется в промышленности при синтезе полифункциональных фталоцианиновых красителей [471], например, красителя бирюзового цвета



которому придает растворимость в воде, обеспечивающую красителю диффузионную способность и достаточно хорошую фиксацию на волокне.

Сульфоновые группы. Сульфат-анионы легко замещают оба хлора в дихлор-*симм*-триазинных соединениях. Соответствующие красители, например [133]

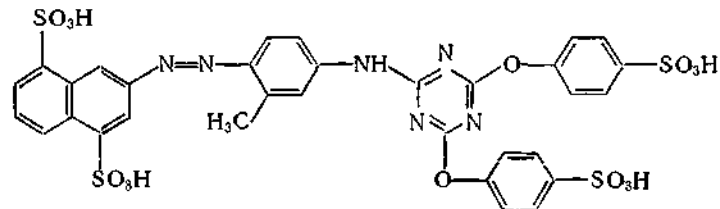


золотисто-желтого цвета, не менее активны, чем исходные дихлортриазинные, но, в отличие от 2-алкилсульфонилпиримидламинопроизводных, практического значения не имеют [303, 378].

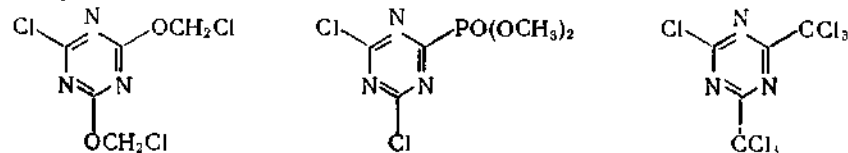
Прочие серусодержащие группы. В хлортриазинах хлор легко замещается и другими нуклеофильными остатками, содержащими серу. Из цианурхлорида и тиоцианата калия получают 2-хлор-4,6-дитиоциано-*симм*-триазин, который конденсируется с аминопроизводными красителей и образует 2,4-дитиоциано-*симм*-триазин-6-иламинопроизводные красителей [473].

Группировки 6—12 (см. табл. I. 2) практического применения не нашли. Что касается производных меркаптотриазина [472, 476], то они больше подходят на сернистые красители, чем на активные.

Фенольные и тиофенольные группы с электрофильными заместителями. В этой области были проведены многочисленные исследования [388, 477, 479]. Красители обнаруживают умеренную активность и лучше всего закрепляются на волокне после обработки паром



Прочие группировки, связанные с красителем посредством O, N, P и S. Красители, содержащие подвижные группы 15, 17 и 18 (см. табл. I. 2), синтезируются из производных триазина [479, 481, 482]:



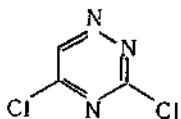
Группировки 16, 19 и 20 вводятся в состав дихлортриазинных красителей при действии азидата натрия [480], цианида калия [483] или соединений, содержащих активные метиленовые группы, например циануксусного или малонового эфира, а также ацетилацетона



Все эти активные группы практического значения также не имеют.

### Производные 1,2,4-триазина

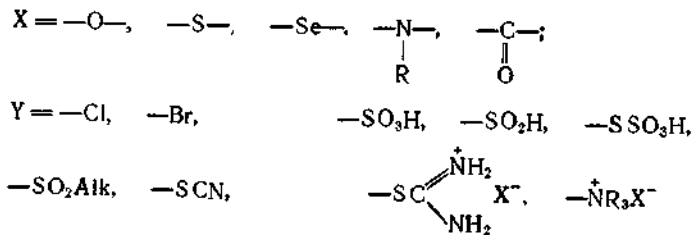
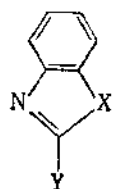
Галогенпроизводные сравнительно малодоступных 1,2,4-триазинов также могут служить активными компонентами [494]. Тонкоизмельченный 3,5-дихлор-1,2,4-триазин



в водном растворе при 0—5 °С и рН 4,5—6 конденсируется с аминоазокрасителем; при этом образуется активный краситель, точное строение которого не выяснено.

### Бензазолы с активными группами в положении 2

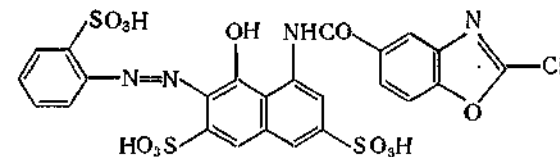
Все бензазолы (бензоксазолы, бензотиазолы, бензоселеназолы, бензимидазолы, индол-3-оны), содержащие все известные в качестве подвижных группировки, оказались активными компонентами [285, 287, 495]



Практическое значение приобрели, однако, лишь бензотиазолы с хлором или алкилсульфонильной группой в положении 2 (реактивные и левафиксовые красители).

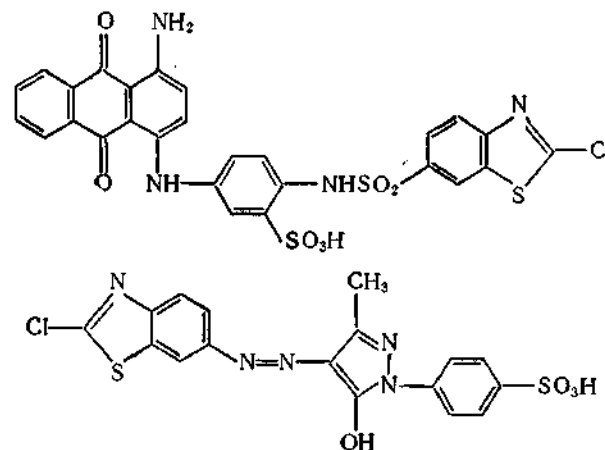
Производные бензимидазола реагируют с волокном слишком медленно [285, 495], а производные изатинхлорида слишком быстро гидролизуются [285].

**Бензоксазолы.** В качестве активных компонент испытывались 2-хлорбензоксазолкарбонилхлориды [146, 495]. Красители, например



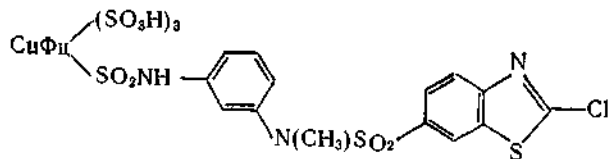
закрепляются на целлюлозе при комнатной температуре в присутствии бикарбоната натрия, но связь между красителем и волокном легко расщепляется под влиянием более сильных щелочей (например, после однократного кипячения в растворе соды) и устойчивость к мокрой обработке недостаточна.

**Бензотиазолы.** Производные 2-хлорбензотиазола. При нитровании или сульфохлорировании 2-хлорбензотиазола [285, 495] получают соответствующие 6-замещенные. Сульфохлорид используют сразу, а нитропроизводное — после каталитического восстановления в амин, для синтеза красителей, которые обнаруживают лишь умеренную активность [285, 287, 495—497]. Реактивные красители:

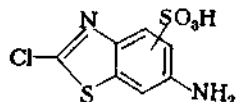


При крашении в щелочной среде сульфонамидный мостик диссоциирует и подвижная группа инактивируется.

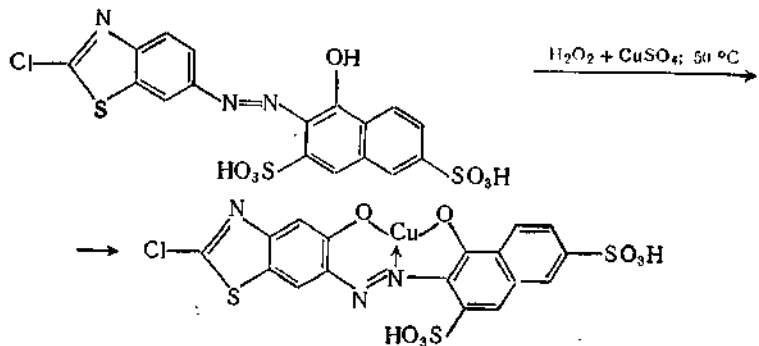
*N*-Алкилсульфонамидные красители [498], например бирюзовый [499]



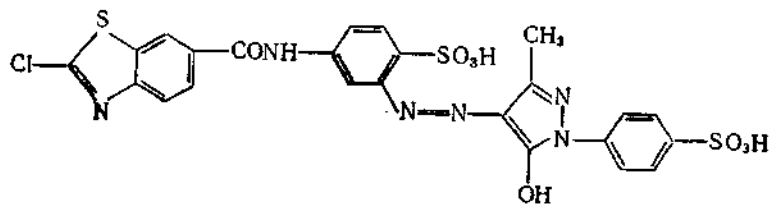
отличаются более высокой активностью. В результате сульфирования 6-амино-2-хлорбензотиазола была получена практически очень ценная активная компонента [500]



Хлор в положении 2 в бензотиазоле, активированный сульфони азогруппами, тем не менее оказался чрезвычайно устойчивым к гидролизу; красители не теряют активности после обработки перекисью водорода в присутствии солей меди. Таким образом можно осуществлять замещение водорода в ядре [501] и сульфогрупп [502] комплексообразующими гидроксильными группами

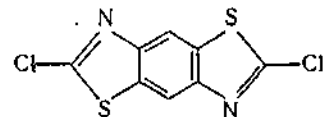


Были предложены в качестве активных компонент [146, 495, 503] и 2-хлорбензотиазолкарбонилхлориды. Однако красители, полученные с их участием, например

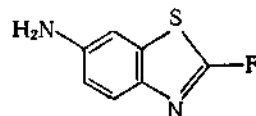


обходятся дороже и не дают таких ярких окрасок, как соответствующие желтые красители, полученные, например, из диазотированного 6-амино-2-хлорбензотиазола.

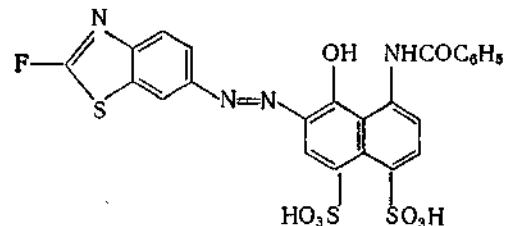
Известный интерес представляет краситель, содержащий бифункциональную активную компоненту [495]



2-Фторбензотиазолы. 6-Амино-2-фторбензотиазол получается действием фторидов щелочных металлов на 6-нитро-2-хлорбензотиазол с последующим восстановлением нитрогруппы

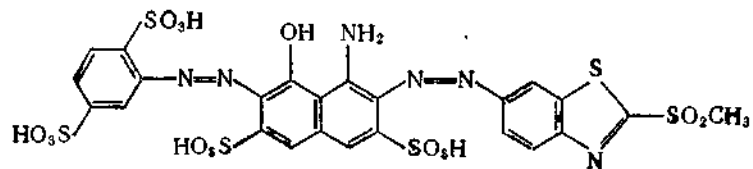


и применяется как диазокомпонента при синтезе активных красителей; конденсируется он также с сульфохлоридами и карбонилхлоридами красителей [504]. 2-Фторбензотиазольные красители, например



очень активны; окрашивают целлюлозу из разбавленных растворов при 40 °С, однако окраски неустойчивы.

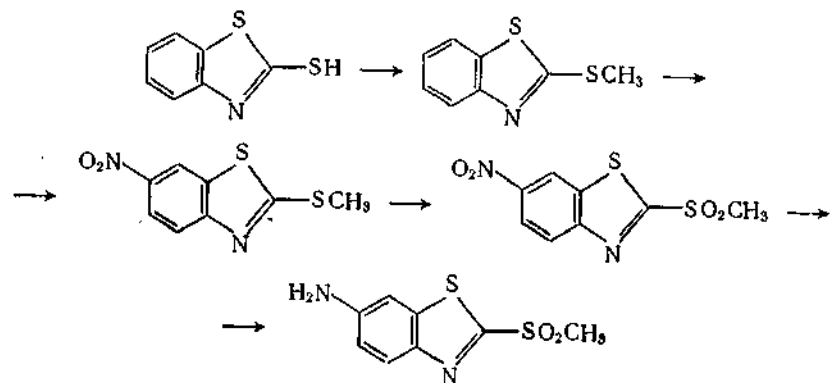
2-Сульфони бензотиазолы. Практическое значение приобрели красители, полученные из 2-алкилсульфонил-6-аминобензотиазола в качестве диазокомпоненты [505], например краситель черного цвета



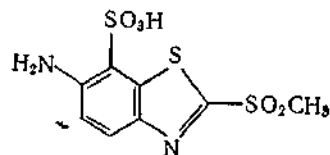


Активные красители этого типа относятся к группе левафиксовых. Фиксация печатной пасты, содержащей бикарбонат натрия, обеспечивается длящейся 1 мин запаркой. Крашение ведется при 40 °С из разбавленных растворов.

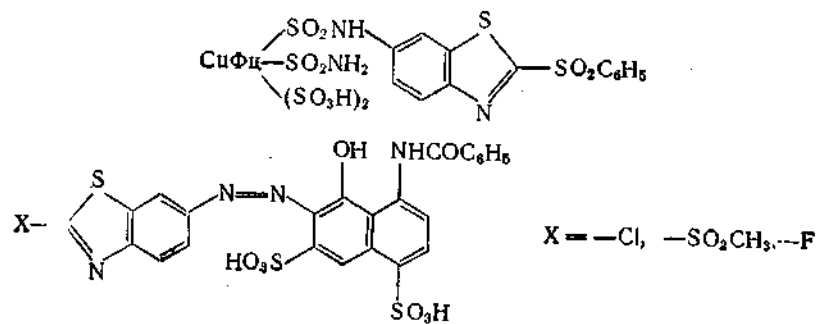
Синтез активной диазосоединения осуществляется следующим образом:



2-Метилсульфонил-6-аминобензотиазол, так же как соответствующее 2-хлорпроизводное, сульфировано. При этом получают представляющие практический интерес аминсульфонокислоты



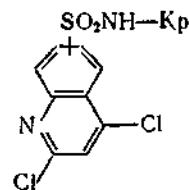
6-Амино-2-алкил(или арил)сульфонилбензотиазолы конденсируются с сульфохлоридами фталоцианина и образуют активные красители, например [506]:



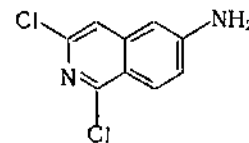
В ряду трех красителей для X активность возрастает при переходе от —Cl через —SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> к —F. При pH 10 и 40 °С псевдомолекулярная константа скорости гидролиза  $k_p$  соответственно равна 1,0·10<sup>-5</sup>; 7,0·10<sup>-4</sup>; 1,2·10<sup>-3</sup> [507].

### Хлорпроизводные хинолина и изохинолина

Из легкодоступного 2,4-дихлорхинолина получают сульфохлорид, который фигурирует как активная компонента. Красители же [508]



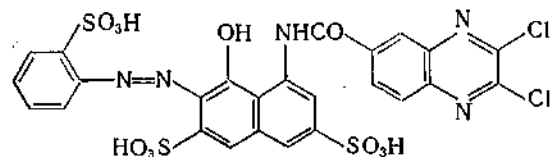
обнаруживают лишь умеренную активность. Менее доступен 1,3-дихлор-6-аминоизохинолин, способный диазотироваться [509]



Соответствующие красители также обладают ограниченной активностью.

### Производные хиноксалина

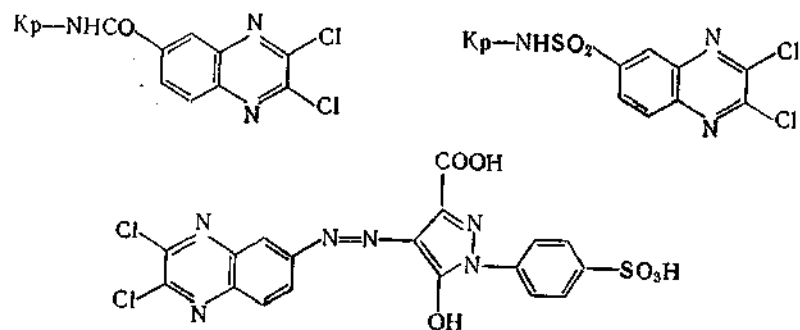
Синтез красителей на основе производных хиноксалина в качестве активных групп начался в 1961—1962 гг. [146, 510—513]. Выпускаются они под маркой левафиксовых E (Vu) и кавалитовых (DuP) [146]



Левафиксовый ярко-красный E-2B  
Кавалитовый красный Y

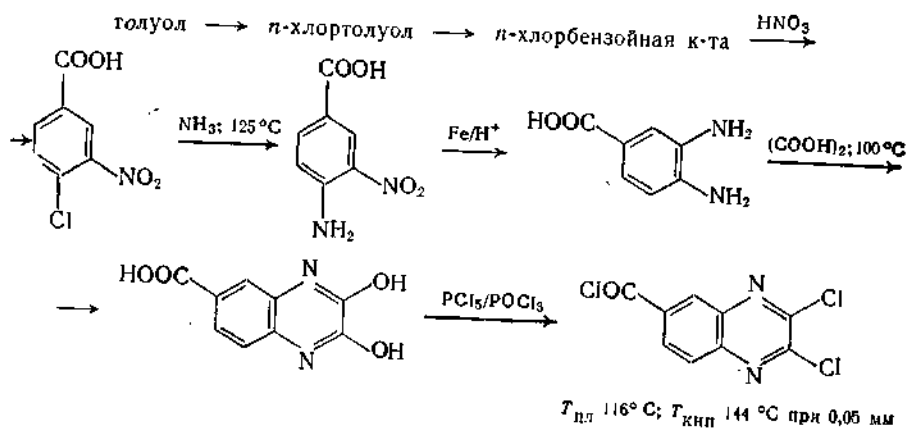
Производные хиноксалина, связанные с хромофором через бензольное кольцо. Галогенхиноксалиновые производные красителей для целлюлозы оказываются очень активными, если связующим звеном между производными 2,3-дихлорхиноксалина и

хромофорной системой служит электрофильная, а потому дополнительно активирующая карбониламино-, сульфониламино- или азогруппа [510—514]:



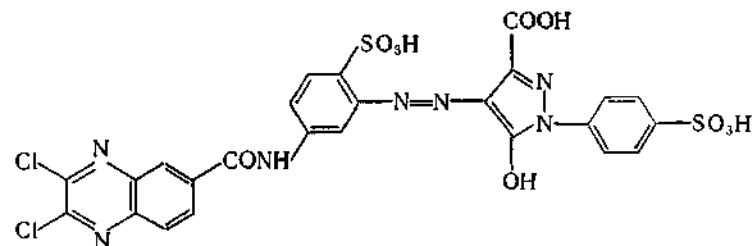
По активности они почти не уступают дихлор-*симм*-триазинил-аминовым красителям: окрашивают целлюлозу из разбавленных растворов при 40 °С в присутствии кальцинированной соды. К тому же плюсовочные растворы и печатные пасты отличаются большей стойкостью [146]. Эти красители окрашивают также шерсть и желатину (устойчивые к диффузии красители для цветной фотографии) [515].

Особое значение приобрел 2,3-дихлорхиноксалин-6-карбонилхлорид, который синтезируется следующим образом [146]:

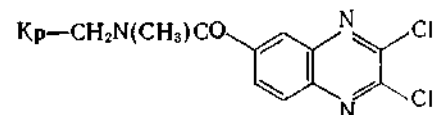


Это соединение обнаруживает способность значительно увеличивать сродство к волокну, так что при конденсации даже с хромофорами, обладающими малой субстантивностью (например,

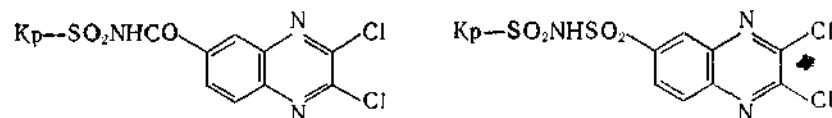
с Пиразононовым желтым), удается получить активные красители



которые очень хорошо фиксируются на волокне. С другой стороны, это специфическое свойство увеличивает у 2,3-дихлорхиноксалиновых красителей тенденцию к ассоциации молекул и уменьшает их растворимость. Противоположный эффект наблюдается в случаях, когда в состав мостика включается алифатическое звено [516], например в

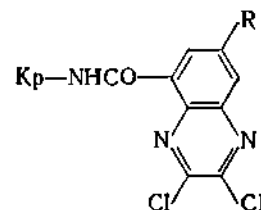


мостиком служит диацилиминогруппа [517, 518]



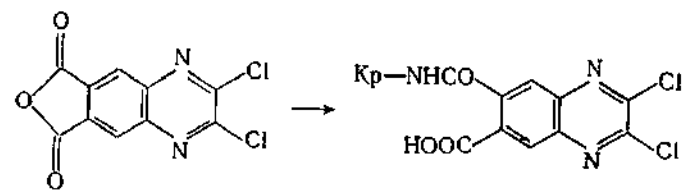
Стойкость к гидролизу у красителей, производных 2,3-дихлорхиноксалин-6-карбониламина, в условиях хранения достаточно велика и добавки буферных смесей, как правило, не требуется; в некоторых случаях для надежной стабилизации можно пользоваться сульфатами (глауберовой солью) при pH 5,5—8 [519].

Менее благоприятны стерически 2,3-дихлорхиноксалин-5-карбонилхлорид (R = H) [510, 513] и его 7-хлорзамещенное (R = Cl) [520]

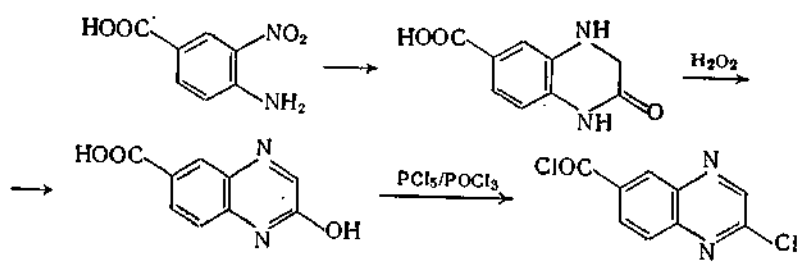


дают красители, по качеству несколько уступающие производным 2,3-дихлорхиноксалин-6-карбонилхлорида.

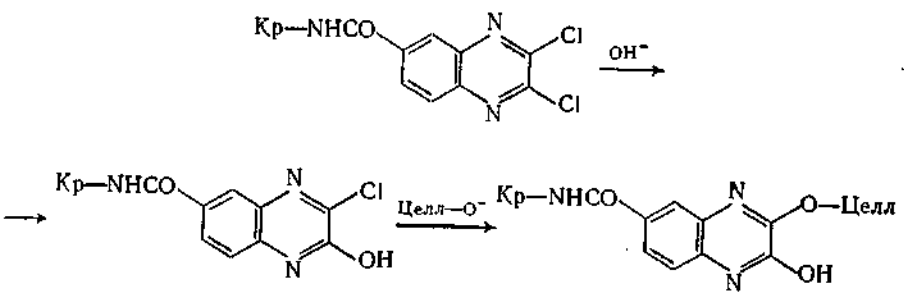
Никакого применения не нашел и ангидрид 2,3-дихлорхинокса-  
линдикарбоновой кислоты [521]



Ценной активной компонентой оказался 2-хлорхиноксалин-6-  
карбонилхлорид несмотря на то, что содержит только один по-  
движный атом хлора. Соответствующие красители по своим свой-  
ствам все же несколько уступают полученным из его 2,3-дихлор-  
аналога и, кроме того, они менее доступны [510, 522]

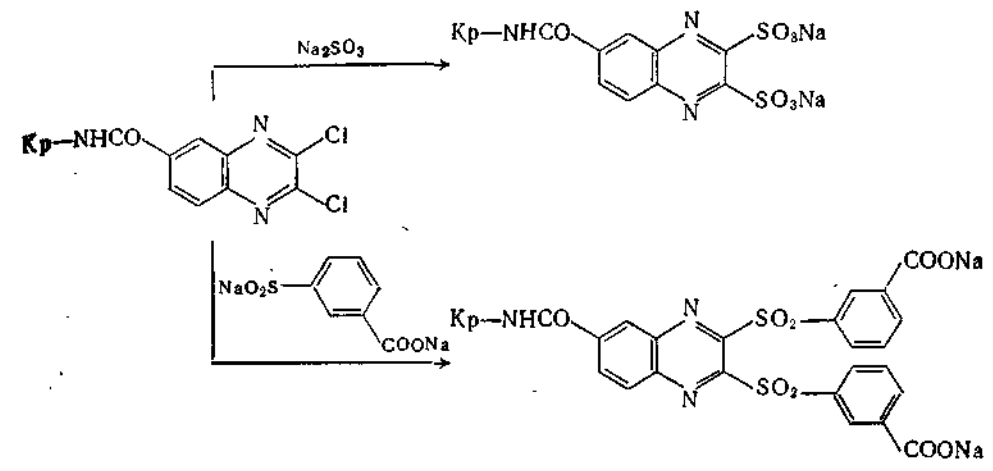


2-Гидрокси-3-хлорпроизводные, полученные в результате избирательного щелочного гидролиза красителей, производных 2,3-дихлорхиноксалин-6-карбонилamina, также взаимодействуют с целлюлозой, но в более жестких условиях (плюсование и запаривание) [523]

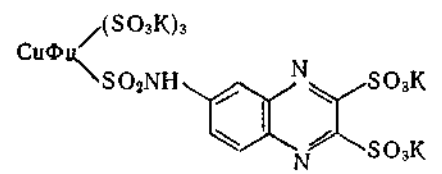


В красителях, производных 2,3-дихлорхиноксалина, при действии соответствующих реагентов атомы хлора в ядре замещаются

другими подвижными группами [133]

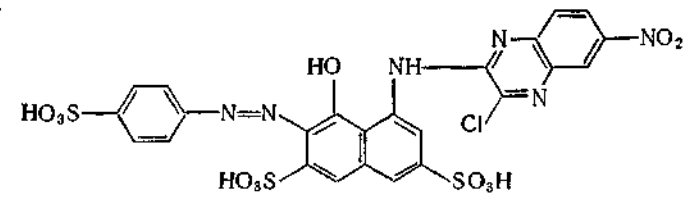


Этим путем удается получать активные красители для целлюлозы с улучшенной растворимостью в воде [524], например:



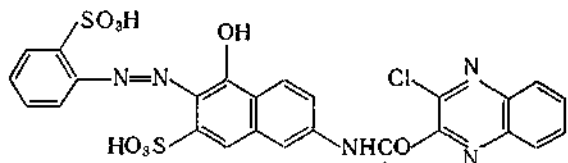
Производные хиноксалина, связанные с хромофором через гетерокольцо. Еще в 1956 г. 2,3-дихлорхиноксалин-6-карбоновая кислота была предложена в качестве бифункционального агента [525], связывающего краситель с целлюлозой.

Позднее стали конденсировать нитрозамещенные 2,3-дихлорхиноксалина с хромофорами, содержащими аминогруппы. Образующиеся при этом красители обнаруживают умеренную активность [514]



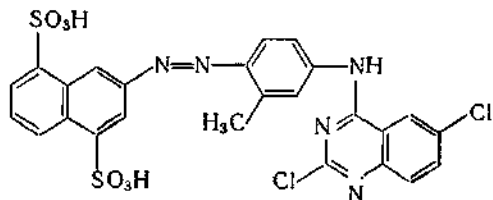
Подвижность хлора в хиноксалине возрастает после введения электрофильной карбонильной группы между гетероциклом и

иминогруппой красителя. Исходным веществом для синтеза этих соединений служит 2-хлорхиноксалин-3-карбонилхлорид [526]

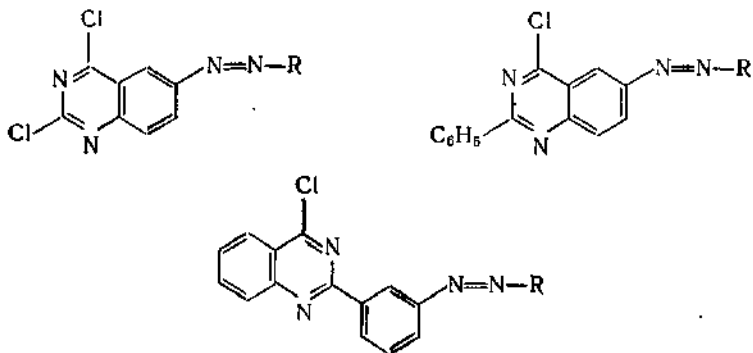


### Производные хиназолина

2,4-Дихлорхиназолин как активная компонента не используется [527]. Только после введения в бензольное кольцо галогенов, нитро-, сульфо- или карбоксильных групп можно получать красители, которые надлежащим образом фиксируются на волокне [528]



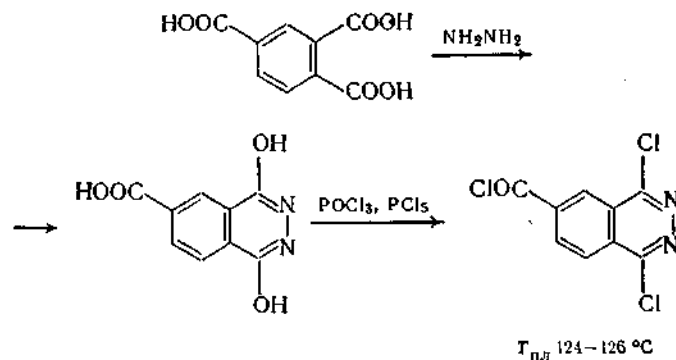
Хлор активируется и в тех случаях, когда активная группировка связана с хромофором посредством азогруппы [146]. Например, при  $R = 1$ -нафтол-3,6-дисульфокислота получают активные красители [528, 529]:



Достаточное активирование достигается введением заместителей с более выраженными электрофильными свойствами  $-\overset{+}{N}(CH_3)_3$ ,  $Cl^-$  [367];  $-SO_2CH_3$  [303].

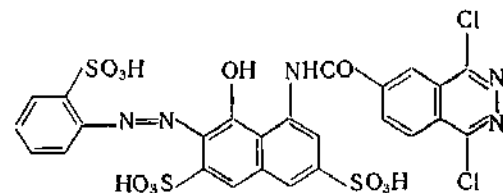
### Производные фталазина

1,4-Дихлорфталазин-6-карбонилхлорид получается из тримелитовой кислоты и гидразина с последующим галогенированием

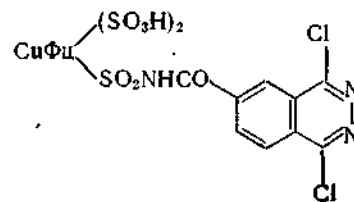


Соответствующие красители с успехом применяются для печати по текстилю и для ходового крашения, однако по своим качествам несколько уступают полученным из изомерного 2,3-дихлорхиноксалина [146]. Красители этой группы выпускаются под названием элизиановых [512, 530, 531].

Элизиановый ярко-красный В

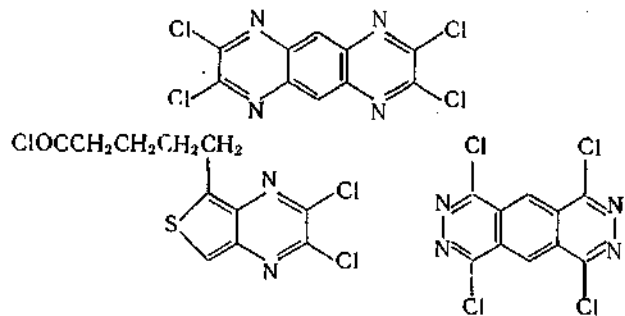


И в этом случае, если мостиком служит диациламидная группа, растворимость красителей увеличивается [532]

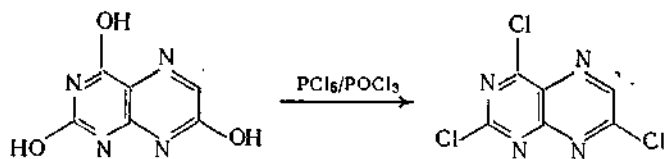


### Конденсированные системы с двумя азотсодержащими гетероциклами

Хлорпроизводные более сложных гетероциклов были предложены наряду с дихлорхиноксалином [510] и дихлорфгалазином [530]



Оказалось, что активной группой может служить и 2,4,7-трихлорптеридин [533]

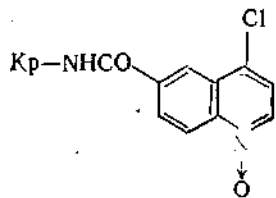


В растворе диоксана реакция взаимодействия с аминопроизводными происходит в первую очередь за счет хлора в положении 4, затем — в положении 2 и, наконец, — в положении 7.

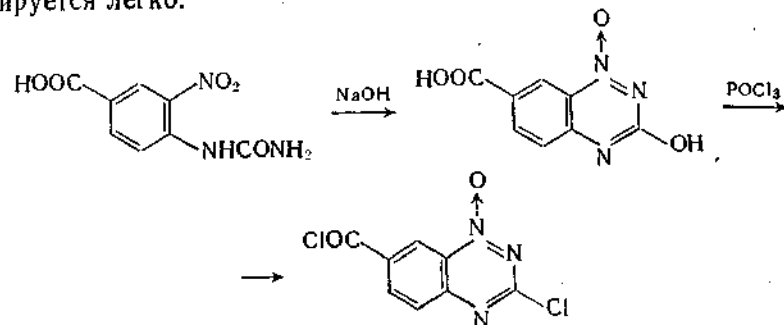
В патенте [533a] упоминается трихлорпурин в качестве мостика между красителем и второй активной группой в той же молекуле:

#### *N*-Оксиды галогенгетероциклов

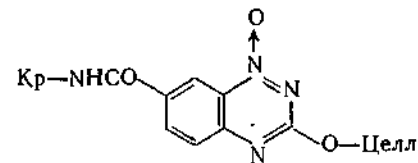
*N*-Оксиды пяти- и шестичленных гетероциклов с анионными подвижными группировками [534] не получили распространения. В то время как из 4-хлорхинолин-*N*-окси-6-карбонилхлорида, соединения малодоступного, удовлетворительных по активности соединений не получается,



3-Хлор-1,2,4-бензотриазин-1-*N*-окси-7-карбонилхлорид [535] синтезируется легко:



Однако соответствующие красители не обнаруживают удовлетворительной устойчивости к мокрым обработкам, так как эфирная связь, которую они образуют с целлюлозой, легко гидролизуется

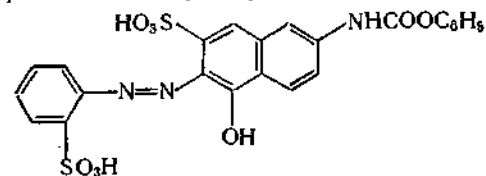


#### АКТИВНЫЕ ГРУППЫ — ПРОИЗВОДНЫЕ КИСЛОТ

Производные кислот, в общем, практического значения не приобрели. Используются лишь группы  $-SSO_3Na$ , которые входят в состав интионовых красителей. Дело в том, что активные производные кислот либо очень чувствительны к гидролизу, либо малоактивны. К тому же все они обнаруживают только очень слабое средство к волокну.

#### Производные угольной кислоты

**Арилкарбаматы  $Kp-NHCOOAg$ .** Эти соединения получают ацилированием соответствующих аминопроизводных красителей или промежуточных продуктов фениловым эфиром хлоругольной кислоты. Эти красители, например



оранжевого цвета, выпускаются промышленностью [536, 537]. При крашении плюсованием и печати в присутствии щелочных

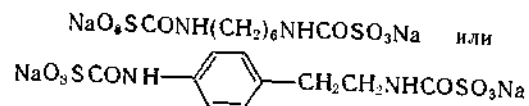
агентов, с последующим запариванием, они в процессе взаимодействия с целлюлозой и полиамидными волокнами отщепляют фенол [538, 539].

Предложены активные красители для целлюлозы, содержащие остатки *N*-алкиларилкарбамата и обнаруживающие пониженное сродство к волокну [540].

В качестве активных группировок фигурируют также карбаматы гетероциклических гидроксипроизводных [541].

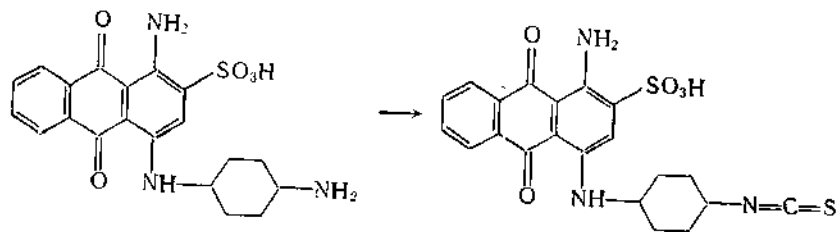
**Алкилкарбаматы**  $\text{Kp}-\text{NHCOOAlk}$ . Соединения эти активны только в случаях, когда в алкильный остаток введены электрофильные заместители [537, 542]. Так, красители, содержащие группы  $-\text{OCH}_2\text{CCl}_3$ ,  $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{Br})=\text{CH}_2$ ,  $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{Cl})=\text{CHCl}$ ,  $-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ ,  $-\text{SCH}_2\text{COOH}$ , закрепляются на целлюлозе при обработке паром или сухим воздухом в присутствии щелочных агентов [542].

**Изоцианаты.** Свободные изоцианатные группы в составе растворимых в воде красителей, содержащих обычные ауксохромы, неустойчивы. Кроме того, в водных растворах они слишком реакционноспособны. При крашении оптимальные результаты получаются, если обрабатывать целлюлозное волокно, предварительно уже окрашенное, например, производными фталоцианина меди [543] или хромовым комплексом (1:2) красителя [544], устойчивыми в воде продуктами присоединения [543—544] бисульфита к диизоцианатам



в присутствии агентов, связывающих кислоту, и мочевины, с последующим запариванием или длительной выдержкой при комнатной температуре. Надо, однако, иметь в виду, что при этом молекулы красителя, содержащего аминогруппы, могут связываться не только с гидроксигруппами волокна, но и между собой.

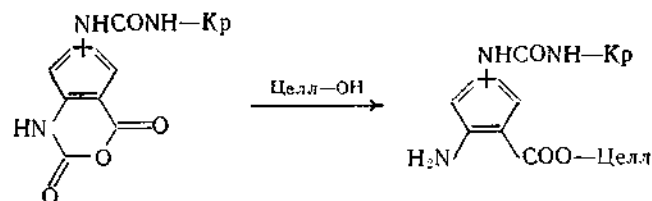
**Изогиоцианаты.** Изогиоцианатная группа менее реакционноспособна, чем изоцианатная, и устойчива в водном растворе. Она образуется при взаимодействии аминопроизводного красителя с тиофосгеном в водном растворе органического растворителя (пиридина, диметилформамида, *N*-метилпирролидона) при 0—10 °C [545, 546]



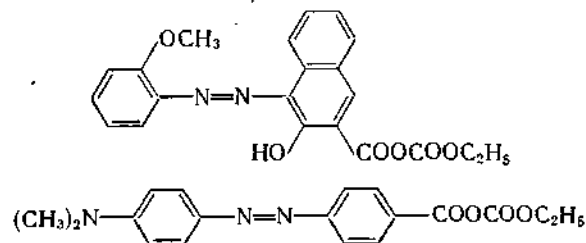
Крашение целлюлозы происходит в присутствии кальцинированной соды с последующим запариванием или термообработкой. Окраски получаются стойкими к мокрым обработкам [547]. Эти красители пригодны для крашения шерсти и полиамидного волокна. Для повышения устойчивости окрасок к мокрым обработкам целесообразно повысить в начале крашения pH красильного раствора до 6,5—8,5 добавлением к нему аммиака или гексаметилентриамина [548].

### Производные карбоновых кислот

**Ангидриды.** В качестве активных группировок были предложены изоцианаты изатового ангидрида, которые конденсируются с аминокрасителями с образованием мостика из остатка мочевины. Крашение целлюлозы происходит при низкой температуре в присутствии кальцинированной соды [549]

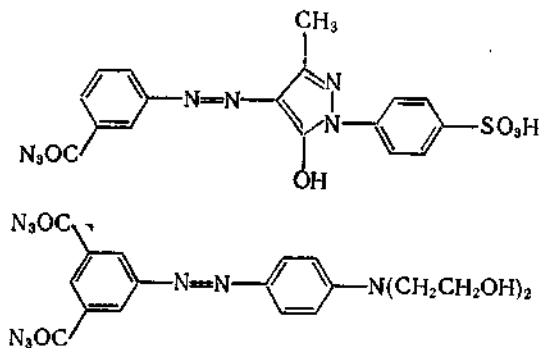


Красители для полиамидных материалов синтезируют из смешанных ангидридов, полученных из карбоновых кислот красителей и алкильных эфиров хлормуравьиной кислоты. Окрашенные материалы рекомендуется обрабатывать кальцинированной содой [550]

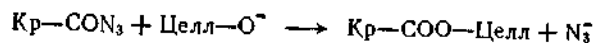


**Азиды.** В результате diazотирования гидразидов аминокислоты получают соответствующие diaзосоединения, которые после сочетания дают красители, например, желтого [552] или

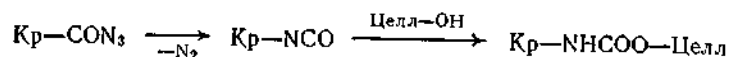
оранжевого [551] цвета



Красители этого типа окрашивают полиамидные волокна и целлюлозу в щелочной среде; при участии азидной группы могут образовываться эфиры целлюлозы, чрезвычайно чувствительные к гидролизу



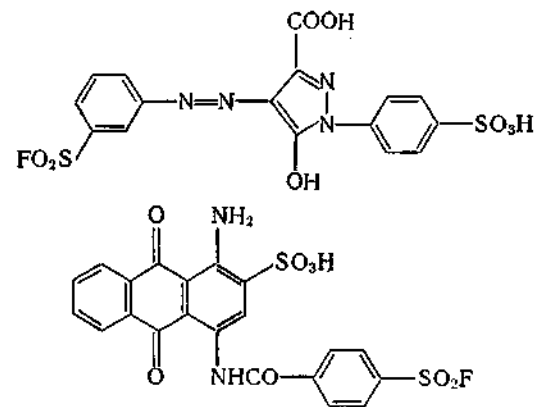
но также и устойчивые после фиксации при нагревании уретановые группы из промежуточных продуктов — изоцианатов



### Производные сульфокислот

**Сульфонилфториды.** Хорошо известно, что ароматические сульфонилфториды значительно менее чувствительны к гидролизу, чем сульфонилхлориды. Как правило, они кристаллизуются из воды. Было установлено, что [553, 554] красители, содержащие остаток сульфонилфторида в молекуле, взаимодействуют с целлюлозой в присутствии щелочи. Полученные таким образом окрашенные производные целлюлозы сходны с давно известными продуктами ацилирования целлюлозы *n*-толуолсульфонилхлоридом; сульфозэфирная группа остатка глюкозы в положении 6 (в цепи целлюлозы) замещается иодом при действии иодида натрия в ацетоне. Цоллингер полагает, что это доказывает существование ковалентной связи между целлюлозой и красителем [555]. Красители, содержащие остатки сульфонилфторидов, обнаруживают малое сродство к волокну и наносятся на целлюлозные ткани только плюсованием

или используются для печати [553]

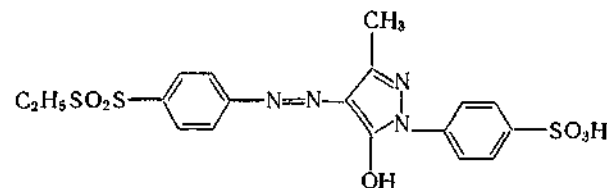


Существуют указания на то, что эти соединения могут быть получены действием фторсульфоновой кислоты на красители, содержащие карбоксильные или сульфогруппы, например, при 60 °С [554].

**Эфиры сульфокислот.** В качестве активных группировок для введения в состав красителей были предложены циклические эфиры сульфокислот. При этом получают красители, например, желтого цвета [556].

При взаимодействии с целлюлозой они образуют сульфозэфирную связь [527].

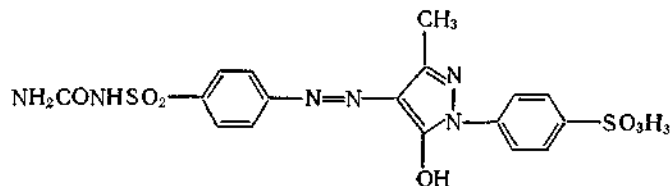
**Эфиры тиосульфокислот.** Поскольку тиосульфозэфирные группировки способны к взаимодействию главным образом с шерстью и полиамидами, соответствующие красители, например



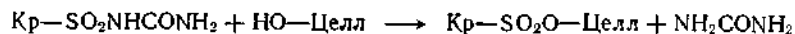
и рекомендуются для крашения только шерсти и полиамидных материалов [557]. Из красителей, содержащих сульфохлоридные остатки, и сульфида натрия были получены активные красители для целлюлозы [558], которым приписывается структура тиосульфонатных производных.

**Производные *N*-сульфонилмочевины.** Было установлено, что в жестких условиях (нагревание при 140—160 °С) соединения,

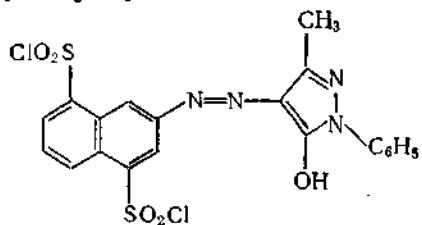
содержащие остатки *N*-сульфонилмочевины, реагируют с целлюлозой [559]:



Предполагается, что при этом происходит образование эфиров целлюлозы, которое сопровождается отщеплением мочевины:

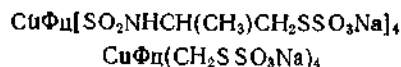
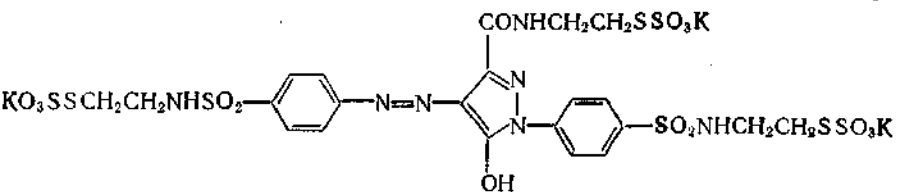
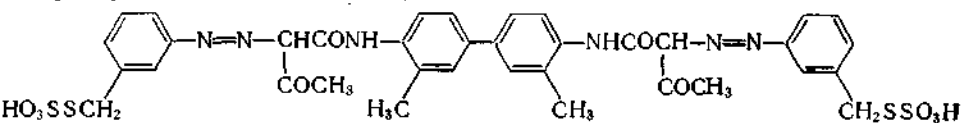


Предложены активные красители, преимущественно для крашения плюсованием, получающиеся конденсацией красителей, содержащих сульфохлоридные группы с тиомочевинной в водном растворе при 32 °C и pH 7 [560]



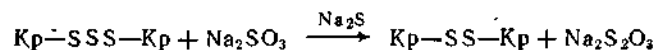
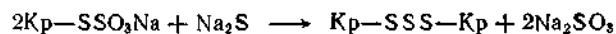
### Сульфотиоалкиловые эфиры

Приведенные ниже красители, содержащие 1—4 группы  $\text{SSO}_3\text{H}$ , выпускаются под названием интионовых и получили широкое распространение [204, 561—564]

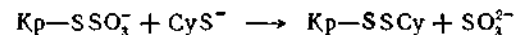


Они относятся к поликонденсационным, а не к активным красителям.

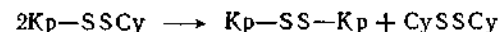
Интионовые красители в процессе крашения, лучше в присутствии сульфида натрия, с отщеплением тиосульфатных эфирных групп количественно превращаются в нерастворимые в воде дисульфиды [204]



В некоторых случаях, однако, эти красители вступают во взаимодействие с шерстяным волокном, образуя с меркаптогруппами цистеина (Cu) смешанные дисульфиды



Наряду с этим получают значительные количества дисульфидов красителя [204, 565, 566] по следующей реакции:



### АКТИВНЫЕ ГРУППЫ — ПРОИЗВОДНЫЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА

#### Производные формальдегида в составе красителя

Чтобы при взаимодействии красителя с производным формальдегида и целлюлозой образовалась ацетальная связь, реакцию необходимо вести в кислой среде. Поэтому невозможно комбинировать эти красители с обычными активными красителями, которые фиксируются в щелочной среде. Кроме того, на волокне они закрепляются только после обработки горячим воздухом, поэтому нельзя ими красить из разбавленных растворов и фиксировать красители запариванием. И, наконец, ацетальные связи легко рщепляются в кислой среде и стойкость красителей к мокрой обработке в этих условиях неудовлетворительна.

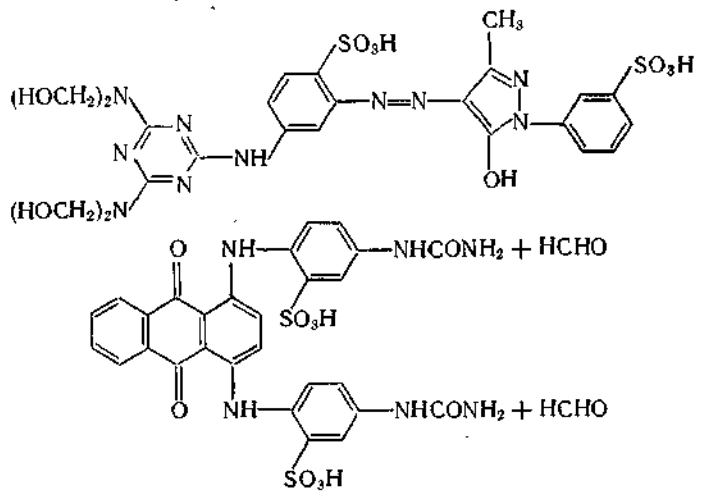
И все же, если связь красителей с волокном осуществляется с помощью формальдегидных производных в кислой среде, то такое крашение и обработка противосминаемыми агентами могут быть проделаны в одну операцию (резакроновые красители). Кроме того, крашение смешанных хлопчатобумажных и полиэфирных тканей осуществляется в одной ванне с дисперсными красителями, которые в щелочной среде в большинстве случаев неустойчивы. При этом на волокне в процессе термообработки фиксируются одновременно оба красителя.

Однако недостатки, свойственные этим соединениям, настолько преобладают, что их доля в общей продукции активных красителей очень невелика.

В 1956—1957 гг. появились [567—570] активные красители с метилольными группами. Синтезировали их действием формальдегида при pH 8—10 в водном растворе на органические красители,

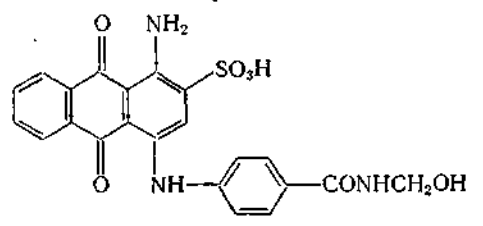


содержащие подвижные атомы водорода в составе карбамидных или сульфамидных групп, остатков (тио)мочевины, (тио)лактамов и меламина, гидроксильных или сульфгидрильных, а также активных метиленовых групп. Например [567, 569]

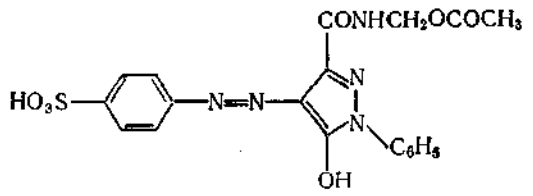


Фиксируются эти красители на целлюлозе в присутствии хлорида аммония при нагревании до 150 °С в течение 5 мин [567].

В результате этерификации полиметиленпроизводных красителей (например, приведенного ниже) спиртами в присутствии кислоты были получены соответствующие метиленовые эфиры [571, 572]



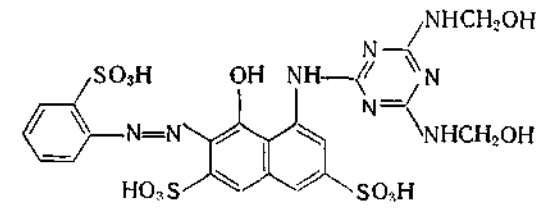
Красители, содержащие этерифицированную *N*-метиленольную группу, получают из соответствующих карбамидов, формальдегида и уксусного ангидрида в ледяной уксусной кислоте [573]. Так, краситель желтого цвета для хлопка, например



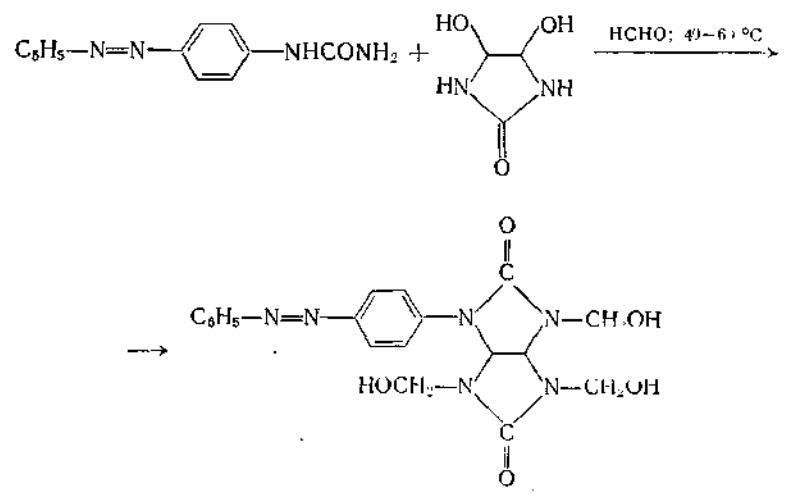
обладает хорошей устойчивостью к свету и к мокрой обработке.

В качестве носителей метиленольных или алкоксиметиленовых групп были предложены аминотриазины [574—576]. Получаются они ацилированием красителей, содержащих аминогруппы, 2-хлор-4,6-диамино-*сис*-триазином [575] или конденсацией соответствующих красителей с 2-аминофенил-4,6-диамино-*сис*-триазином [576] и последующей обработкой формальдегидом.

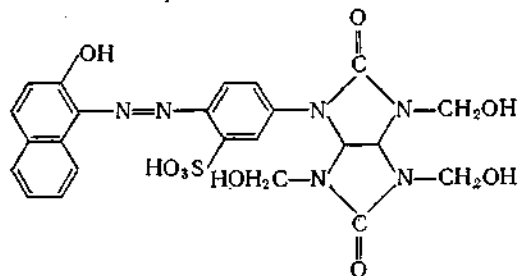
В 1965 г. были синтезированы красители, содержащие несколько метилломеламиновых активных групп [574]. Красители эти находят ограниченное применение для крашения совместно с дисперсными красителями тканей из смешанных материалов (хлопок + полиэфир) плюсованием с последующей термообработкой. Калкобонд красный 3В



В составе метиленольных производных, которые используются как противосминаемые средства, очень важной компонентой, помимо меламина, является глиоксальдиурейд. Вводят его в молекулы красителей и в качестве носителя метиленольных групп. Осуществляется это различными способами [577].

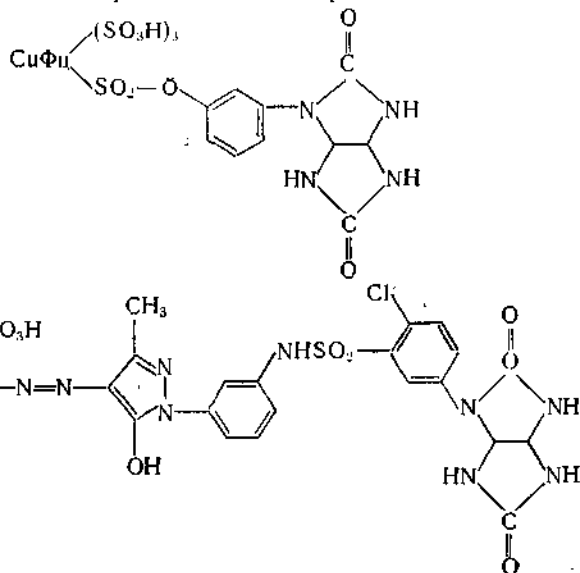


Например, краситель, окрашивающий целлюлозу в красные тона

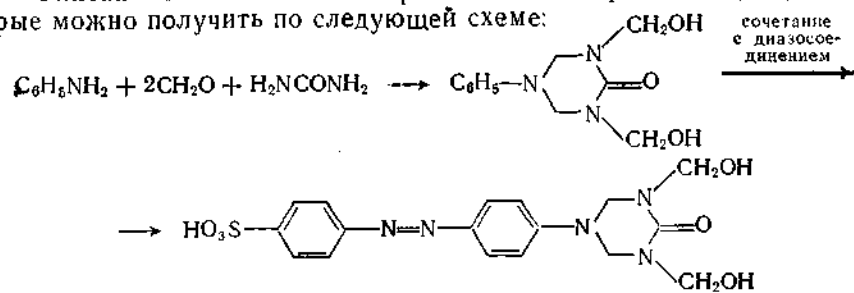


обнаруживает хорошую устойчивость к мокрой обработке [578].

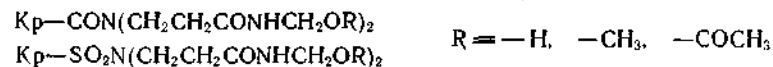
Можно исходить из фенолов или из бензолсульфохлоридов, содержащих остаток глиоксальдиуреида, которые в первом случае конденсируют с фталоцианинсульфохлоридом, а во втором — с аминоazo- или аминоантрахиноновыми красителями [579, 580]



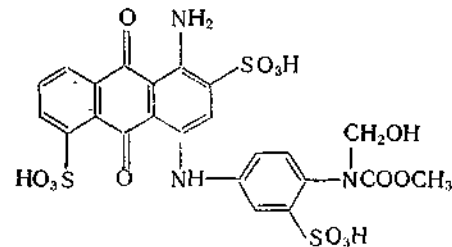
Описаны также и метилотриазиноновые красители [581], которые можно получить по следующей схеме:



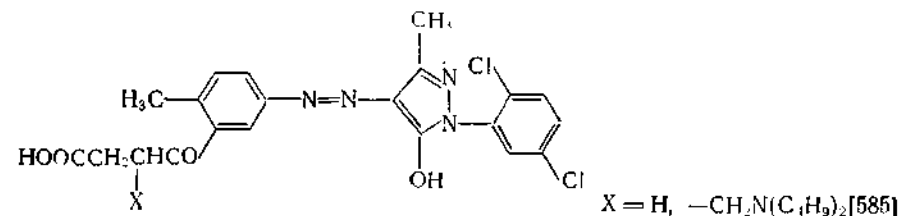
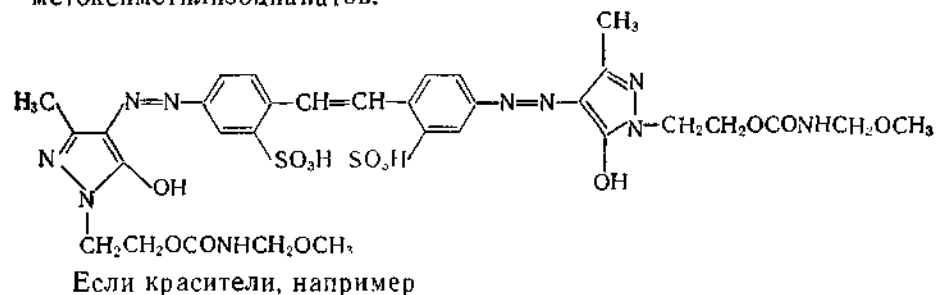
В результате конденсации карбонил- или сульфонилхлоридов с иминодипропионитрилом, омыления до биспропионамидов и последующего взаимодействия с формальдегидом были получены красители и оптические отбеливатели типа [582]



Для введения *N*-метилолуретановых групп в состав красителей было разработано два способа: ацилирование аминопроизводных красителей эфирами хлормуравьиной кислоты и последующая конденсация с формальдегидом [583]



и превращение красителей, содержащих алифатические гидроксильные группы [584], в соответствующие уретаны при действии метоксиметилизоцианатов:

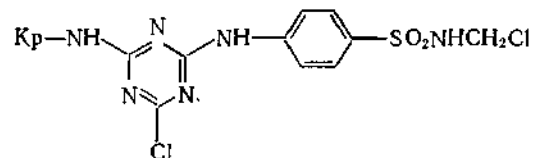


содержат активную метиленовую группу, то в результате взаимодействия с формальдегидом и аминами (например, дибутиламином, пиридином) они становятся активными по отношению к волокну [585].

Тетракис(гидроксиметил)фосфониевые соли, применяющиеся для придания огнестойкости, при взаимодействии с аминопроиз-

водными красителей образуют соединения, которые фиксируются на целлюлозе или кератиновых волокнах при комнатной температуре после обработки аммиаком [586]:  $Kp-NHCH_2P(CH_2OH)_3 Cl$ .

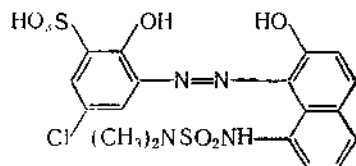
Предлагаются также активные красители, содержащие хлорзамещенный *симм*-триазин и *N*-хлорметилсульфонамидную группу, которые окрашивают целлюлозу в присутствии щелочей [587]



### Фиксация красителей с участием предконденсатов аминопластов

Окраски, полученные этим способом, обладают высокой прочностью к мокрой обработке, однако далеко не всегда отличаются достаточной светостойкостью. Частично этот недостаток компенсируется применением светопрочных красителей. Принадлежащие к этой группе соединений резакроновые красители (1963 г.) большого значения не приобрели.

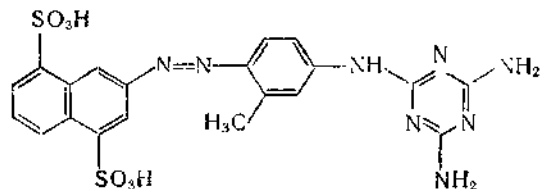
**Красители, способные взаимодействовать с производными формальдегида.** При крашении хлопчатобумажной ткани плюсовочным раствором, содержащим хромовый комплекс (1:2) приведенного ниже красителя



метилированный гексаметилолмеламин и хлорид аммония с последующей термообработкой в течение 6 мин при 150 °С получают серо-голубые окраски, устойчивые к свету и мокрым обработкам [588].

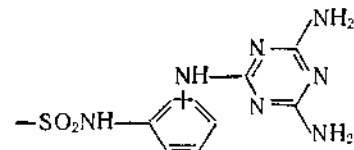
Красители типа  $Kp-SO_2NHCH_2CH_2OH$  или  $Kp-SO_2NHCH_2CH_2OSO_3H$  также дают при нагревании до 150 °С с аминопластом (например, тетраметилолмочевинной) и кислым катализатором ( $NH_4Cl$ ) стойкие к мокрым обработкам окраски [589].

При взаимодействии, например, 1 моль красителя



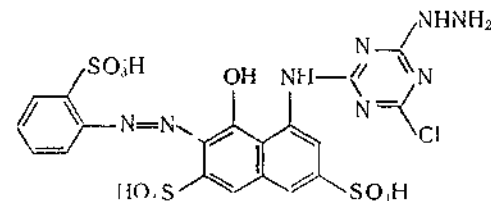
и 10—100 моль мономера для аминопласта (мочевины, меламин, дициандиамида и т. д.) и 20—600 моль формальдегида образуется предконденсат, который после этерификации каким-либо из низших спиртов, например метанолом, наносится на целлюлозное волокно из водного раствора или суспензии и фиксируется в присутствии кислых катализаторов:  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ ,  $Zn(NO_3)_2$  и т. д. Окраски получаются стойкими к стирке, действию растворителей, и ткань приобретает более или менее выраженную несмываемость [590].

Для той же цели предложены [591] металлфталоцианиновые красители, содержащие боковые цепи следующего строения:

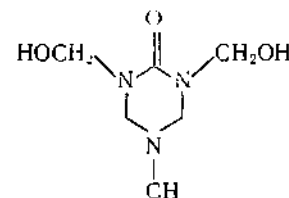


Фталоцианиновые красители, содержащие сульфогидразидные группы, фиксируются на волокне в процессе взаимодействия с *N,N'*-диметилолглиоксальмоноуреидом и нитратом аммония при нагревании в течение 8 мин до 150 °С [592].

Таким же образом включаются в систему аминопласта красители с гидразино-*симм*-триазиновыми группами [593]. Например, смесь из 20 ч.



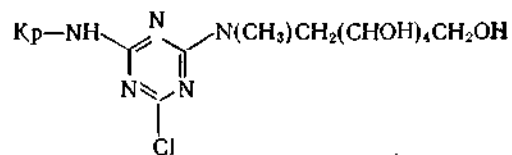
50 ч. 1,3-диметил-5-метилгексагидротриазин-2-она



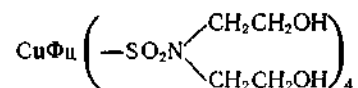
и 8 ч.  $NH_4H_2PO_4$  при 145 °С дает на хлопчатобумажной ткани красную окраску, обнаруживающую очень хорошую устойчивость к мокрым обработкам.

Была предложена [594] комбинация из кислотного красителя, содержащего аминогруппу, и циклического метилольного производного.

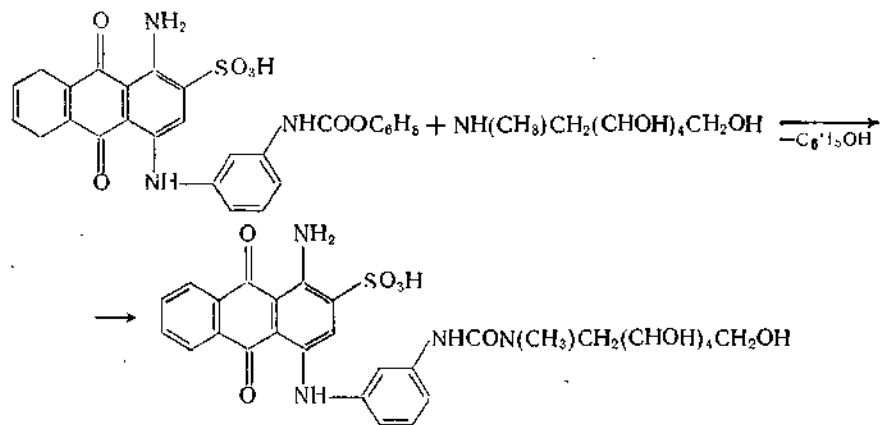
Для введения в состав красителей полигидроксиалкильных групп используют, в частности, диэтаноламин, глюкамин и *N*-метилглюкамин. Связь с хромофорами может осуществляться через посредство хлорзамещенных *симм*-триазинов или хлорпиримидинов, например [595]



а также через карбонильные или сульфонильные группы [596]



Мостиком может служить и остаток мочевины [597]

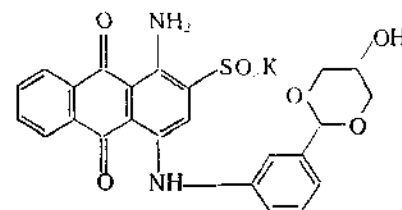


$\beta$ -Хлорэтилсульфоновые красители, содержащие подвижный хлор, при взаимодействии с соответствующими аминами [598] дают красители типа  $\text{Kp}-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ . Термообработка совместно с мономерами для аминопласта (производными метилолмеламина или метилолмочевины) в присутствии кислых катализаторов дает окраски, обнаруживающие высокую стойкость к мокрым обработкам и трению. Однако светостойкость удовлетворительна не во всех случаях. Особенно это относится к красителям ярко-красных тонов.

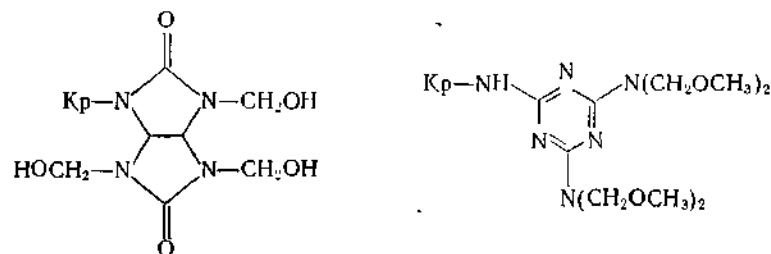
Следует упомянуть и о красителях, связанных через кислород и азот с высокомолекулярными соединениями типа эфиров целлюлозы, растворимых в воде полисахаридов, пектинов или альгина-

тов, которые также фиксируются на волокне совместно с производными формальдегидмочевины и формальдегидмеламина [599].

Если хлопчатобумажную ткань пропитывать [600] растворимыми в воде красителями, содержащими альдегидные или ацетальные группы, например



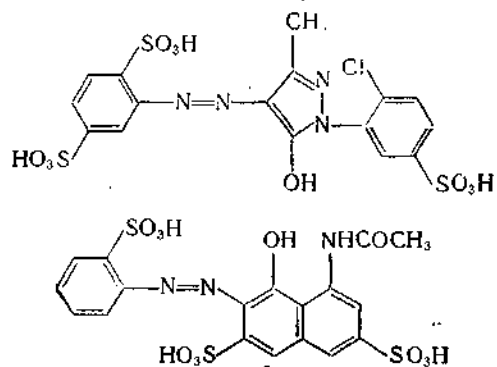
а затем в течение нескольких минут подвергать термообработке при 140—170 °С совместно, например, с *N,N'*-диметилолглиоксальмоноуреидом и хлоридом цинка, то получают окраски более интенсивные, чем те, которые дают соответствующие красители, не содержащие альдегидных групп или ацеталей. Одним из вариантов этого метода является совместная конденсация красителей, содержащих группировки, способные реагировать с альдегидами и ди- или полиальдегидами (глиоксаль, терефталевый альдегид, мезитилентриальдегид) в присутствии кислых катализаторов [601]. Примером могут служить красители типа:



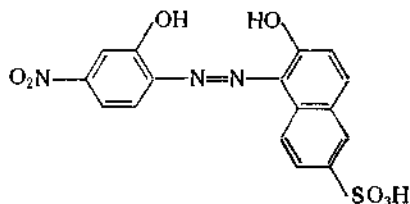
Красители, содержащие изотиурониевые группировки, совместно со смолообразными компонентами в присутствии кислых катализаторов образуют стойкие к мокрым обработкам окраски [602].

Красители, не способные взаимодействовать с производными формальдегида. Обычные кислотные красители, не содержащие активных метилольных остатков, также фиксируются на целлюлозном волокне совместно с растворимыми или диспергированными в воде мономерами для аминопласта при нагревании в присутствии кислого катализатора и дают устойчивые к мокрым

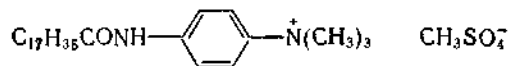
обработкам и действию хлора окраски. К числу таких соединений относятся красители желтого и красного цветов [603]



медные производные фталоцианинтетрасульфокислоты [604] или хромово-кобальтовый комплекс (1 : 2) красителей, содержащих по меньшей мере одну сульфогруппу [605], например хромовый комплекс красителя фиолетового цвета:



Устойчивость к мокрым обработкам окрасок, полученных при крашении кислотными красителями совместно с формальдегидпреконденсатами, повышается, если целлюлозную ткань перед крашением обработать катионактивными соединениями [606], например

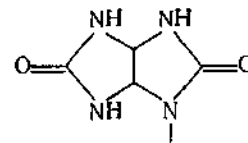


Если одновременно с крашением наносить на ткань активные в щелочной среде структурирующие агенты, например

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{O}_3\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na})_2$ , а затем подвергать эту ткань щелочной обработке, то качество полученного таким образом полимерного покрытия улучшается [607].

Кислотные красители при нагревании совместно с формальдегидом, аммониевой солью и хлоридом магния фиксируются на целлюлозном волокне и без аминопласта [608].

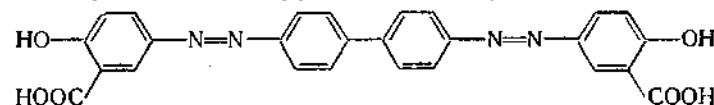
Таким путем можно окрашивать текстильные изделия, состоящие из самых разнообразных волокон. Красители, содержащие способные к сополимеризации группировки (например,  $-\text{NHCOCH}=\text{CH}_2$ ) [609], реагирующие с формальдегидом, например [610]



или активные группы, способные к нуклеофильному взаимодействию (2,4-дихлор-симм-триазиламиновые и др.) [611], включаются в состав полимеров (виниловых или полиуретановых) и закрепляются на субстрате с помощью структурирующих агентов, например метилольных соединений.

### ПРОЧИЕ АКТИВНЫЕ ГРУППЫ

Следует остановиться на активных красителях двух типов, механизм действия которых окончательно не выяснен. Речь идет, во-первых, о катионных хромовых (III) комплексах красителей, содержащих карбоксильные группы, например [612]



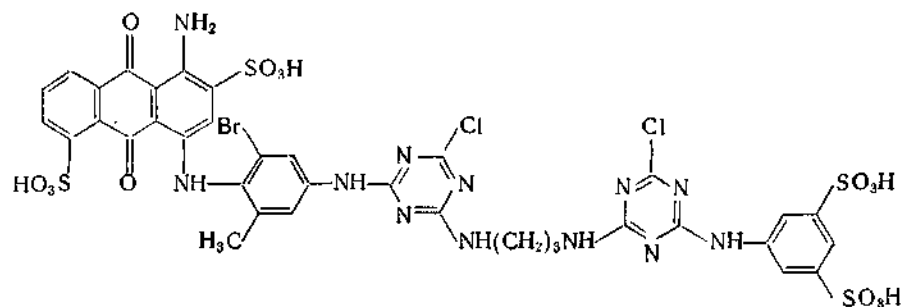
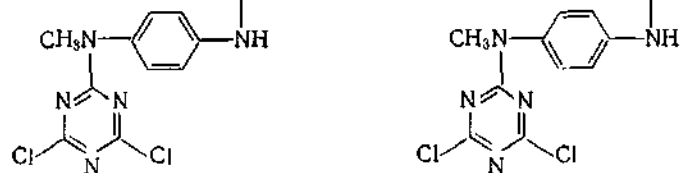
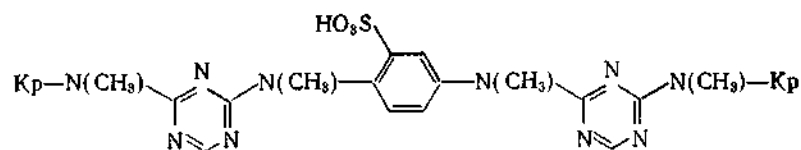
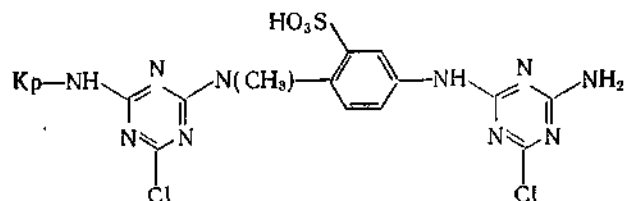
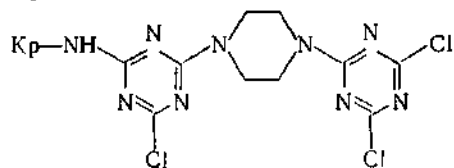
желтого цвета и, во-вторых, о системах, получающихся из мономеров, способных полимеризоваться и содержащих активные по отношению к волокну группы, и нерастворимых в воде красителей, содержащих диазониевые группы, например полностью диазотированного тетрааминопроизводного фталоцианина меди, которые действуют как катализатор полимеризации виниловых мономеров [613].

### КРАСИТЕЛИ С НЕСКОЛЬКИМИ АКТИВНЫМИ ГРУППАМИ

Красители с несколькими активными группами в молекуле упоминались уже неоднократно. Однако техническое значение полифункциональных активных красителей, содержащих хлортриазинные остатки, столь велико, что оказалась необходимой более подробная характеристика этих соединений. Благодаря тому, что они прекрасно фиксируются на волокне, только незначительные количества красителя приходится отмывать после крашения. Следует также отметить, что неокрашенные активные группы представляют собой «балласт», который снижает красящую силу красителя.

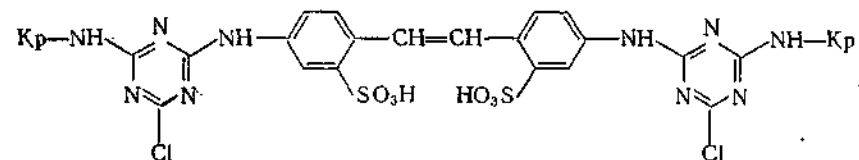
### Красители, содержащие несколько хлор-симм-триазилил-аминогрупп

Активные хлор-симм-триазилиламиногруппировки, связанные между собой мостиком, начали вводить в состав красителей в 1961 г. [614—617]

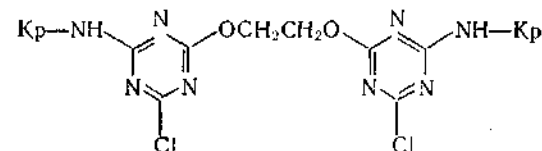


К этой же группе соединений относятся красители, содержащие два хлортриазиновых остатка, связанных между собой 4,4'-диами-

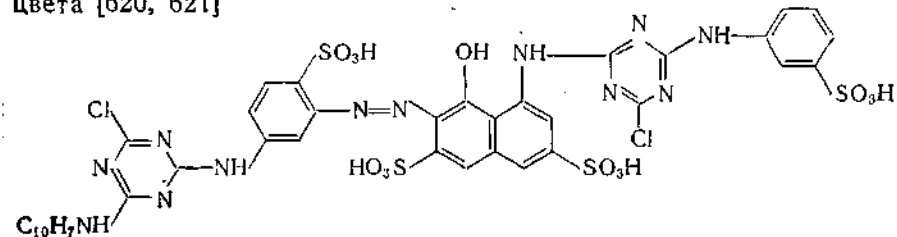
ностильбен-2,2'-дисульфокислотой [618]



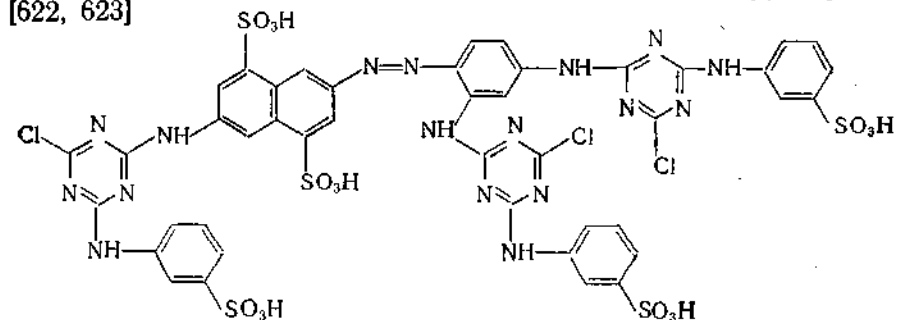
или мостиком, в состав которого входит активная группировка [619]



Красители, содержащие несколько триазилиламиногрупп, связанных с хромофором. Примером могут служить красители марки проционовых супра, содержащие две активные группы, которые обеспечивают очень хорошую фиксацию на текстильных волокнах и применяются для печати. Например, краситель ярко-красного цвета [620, 621]



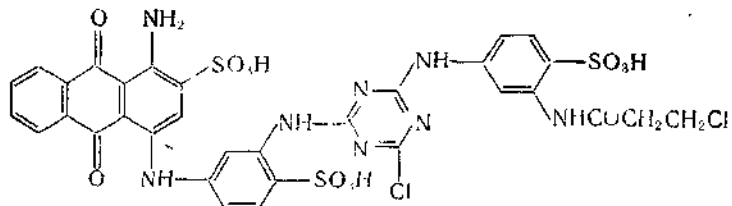
Желтый краситель содержит три функциональные группировки [622, 623]



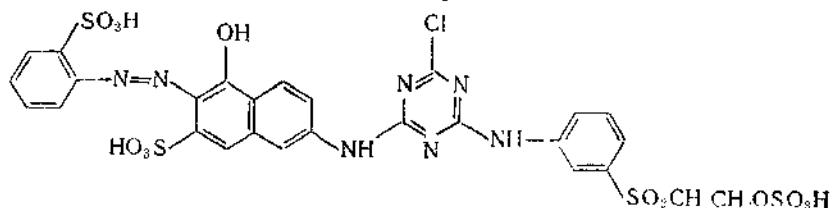
Красители, содержащие кроме остатка монохлор-симм-триазина еще одну активную группу

С монохлор-симм-триазином в качестве мостика между красителем и другим активным остатком. В 1959 г. впервые были предложены красители с двумя различными активными группами. в

молекуле [624], которые представляют собой комбинацию аминнопроизводного красителя и активной группы, содержащей остаток амина, связанных между собой посредством галогенамина (например, цианурхлорида, три- и тетрахлорпиримидина, трихлорпурина) [533а, 624]. Например

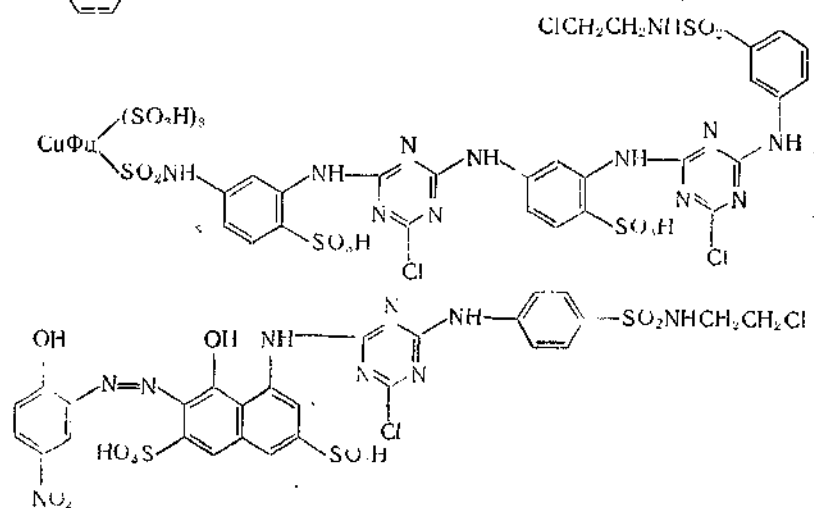


Были предложены амины, содержащие остатки винилсульфонов (или их производных) [625, 626]



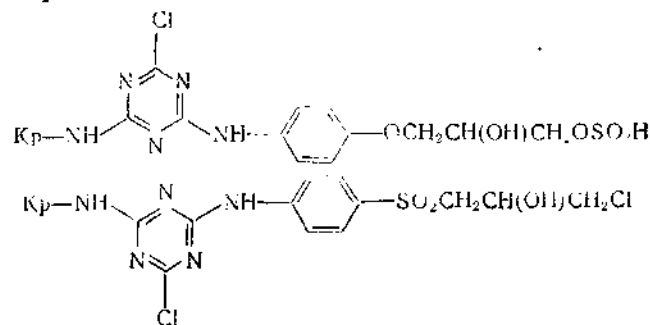
Полифункциональные активные красители этого типа получили широкое распространение [190, 191, 627]. Описаны, например, комбинации остатков галоген-*симм*-триазины (или галогенпиримидина) и *N*-(β-хлорэтил)сульфаниламидов

$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  с различными хромофорами

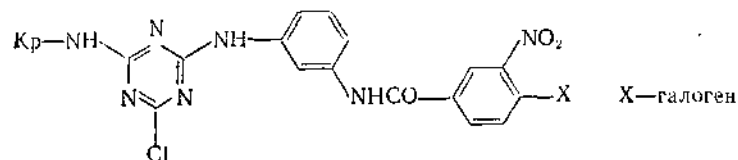


КОМПЛЕКС С ХРОМОМ

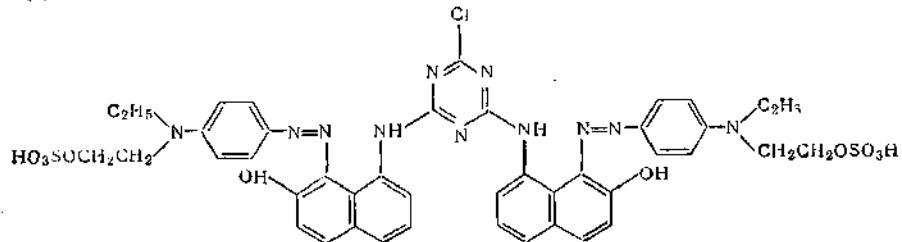
а также красители, в состав которых включены амины, содержащие остатки галогенгидрина или эпоксидные в качестве активной группы [231]



Ароматические производные, содержащие активную анионную группировку, могут фигурировать в качестве второй (помимо монохлор-*симм*-триазинового мостика) активной группы [628]



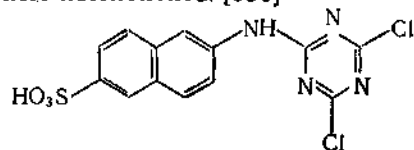
С монохлор-*симм*-триазином и другой активной группой, функционирующими независимо друг от друга, к ним относятся бифункциональные полиамидные производные красителей [190, 191], а также предложенные еще в 1957 г. и не содержащие сульфогрупп, например краситель фиолетового цвета [629]



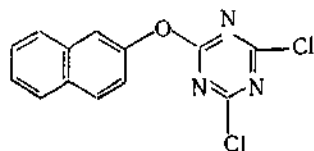
## РАЗДЕЛЬНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ И АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТ

Для образования ковалентной связи между красителями, содержащими нуклеофильные (например,  $-\text{NH}_2$ ,  $\text{>NH}$ ,  $-\text{OH}$ ,

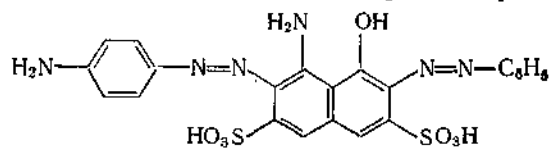
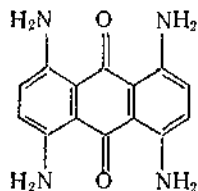
—SH) заместители, и целлюлозой были предложены полифункциональные активные компоненты [630]



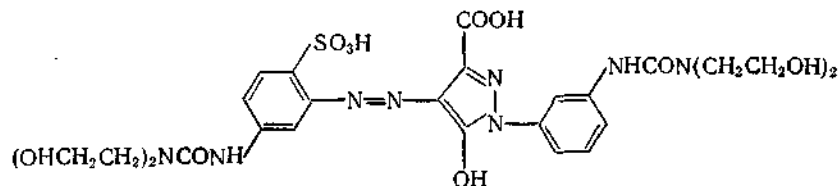
или [631]



При этом для крашения (и печати) полиамидных синтетических волокон и шерсти [630] целесообразно использовать красители, нерастворимые в воде, в частности 1,4,5,8-тетрааминоантрахинон (синий), а преимущественно для целлюлозных — растворимые в воде, например Нафталин темно-зеленый А [525, 631]



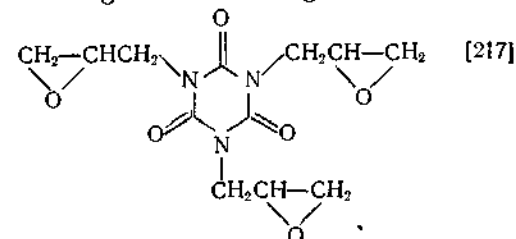
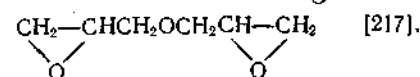
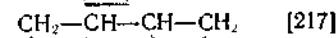
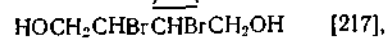
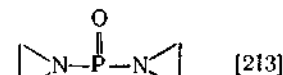
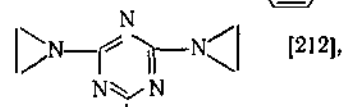
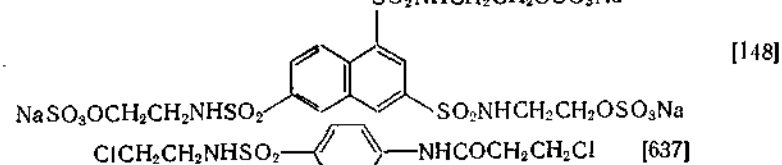
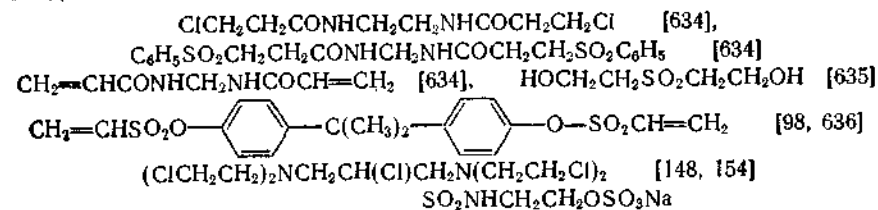
В дальнейшем аналогичным образом связывались с целлюлозой и красители, содержащие гидроксильные группы [632]



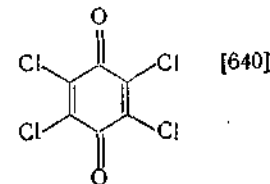
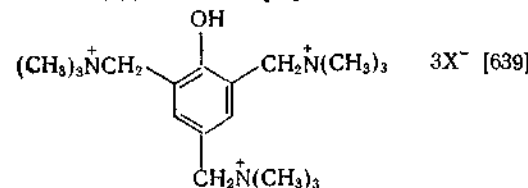
Основной недостаток, свойственный всем первым «двухкомпонентным системам», определялся тем, что полифункциональные фиксирующие компоненты обладали очень малым сродством к волокну, поэтому крашение целлюлозы из разбавленных растворов не удавалось и нужно было прибегать к плюсованию. Кроме того, структурирующий агент, дихлор-симм-триазин, приходилось применять в очень больших по отношению к красителю количествах, чтобы компенсировать потери, обусловленные гидролизом, и получить достаточно глубокие окраски. Плохо и то, что атомы хлора в триазине, за счет которых осуществляется взаимодействие с целлюлозой, обнаруживают различную реакционную способность: после замещения одного из них второй инактивируется.

В дальнейшем для создания связи краситель — волокно были испытаны все возможные бифункциональные и полифункциональные соединения [633]. Частично они были уже в соответствующих разделах описаны.

Ниже приведены полифункциональные структурирующие агенты для наиболее важных типов этих соединений:

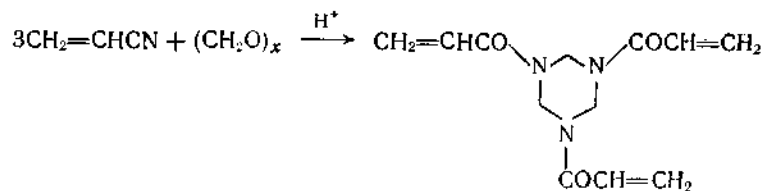


полиглицидиловый эфир сорбита [638]

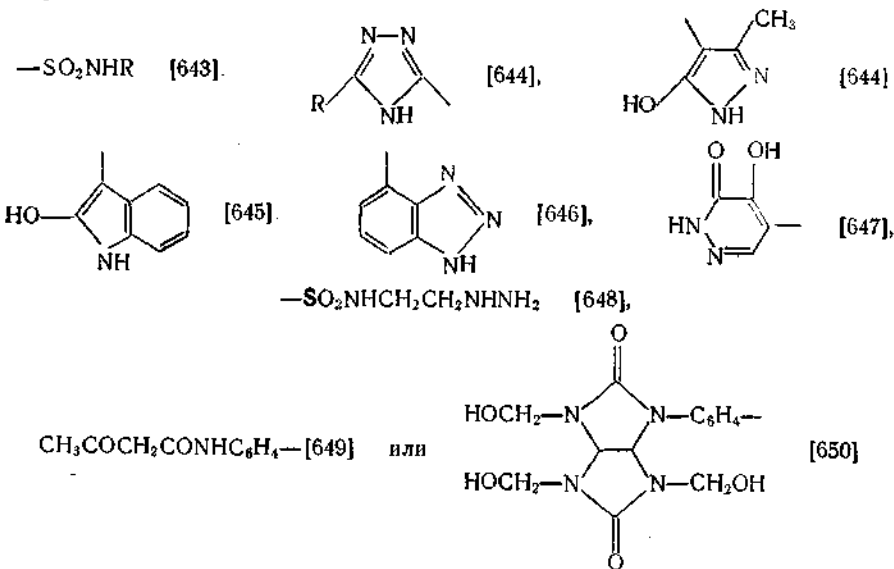




В 1960 г. начали с успехом использовать в качестве мостика, связывающего краситель с целлюлозой, триакрилоформаль (фиксирующий агент Р) [641]. Промышленным способом его получают из акрилонитрила, параформальдегида и серной кислоты [642]:



В результате конденсации триакрилоформалья с растворимыми в воде красителями, содержащими нуклеофильные группы, например

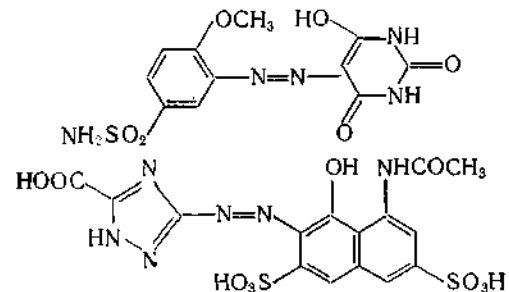


получаются активные красители, которые почти количественно (около 90%) закрепляются на волокне после запаривания в присутствии щелочи [617]. В тех случаях, когда не все акрилонильные группы в молекуле связываются с волокном, непрореагировавшие группы активности не теряют. Кроме того, частично гидролизованые мостиковые группы сохраняют способность реагировать с триакрилоформалем [633].

Структурирующий агент применяется обычно приблизительно в половинном по отношению к красителю количестве (по массе). Для очень разбавленных растворов красителей количество фиксирующего агента Р рекомендуется увеличивать, а в некоторых случаях даже удваивать. При соблюдении этих условий краситель

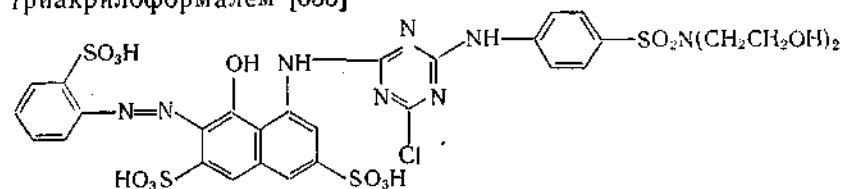
фиксируется на волокне почти количественно за 3 мин при запаривании (102 °С) или термообработке (150 °С) в присутствии кальцинированной соды или бикарбоната натрия [633].

Молекулы простых базазольных красителей, например

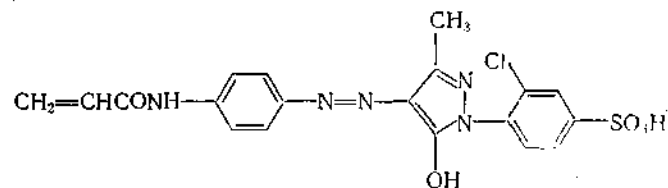


не закрепившиеся на волокне, смываются очень легко. Недостатки, свойственные базазольным красителям, выражаются, в частности, в том, что трудно воспроизводить окраски заданного цвета, так как при взаимодействии трифункциональных компонент с тремя партнерами (субстрат, краситель, вода) оказываются возможными самые разнообразные реакции (двадцать семь!). Кроме того, в результате взаимодействия структурирующих агентов с целлюлозой она приобретает жесткий гриф.

Вариации в методах получения этих интересных в практическом смысле соединений включают использование промежуточных продуктов, а не красителей [652], применение монохлортриазинных красителей, содержащих группы, способные реагировать с триакрилоформалем [653]



Предлагается также метод сополимеризации триакрилоформалья с красителями, например с соединением



на ткани в присутствии катализатора [654].

Эксперименты проводились не только с триакрилоформалем, но и с большим числом сходных с ним трифункциональных



11. ICI, фр. пат. 1282781 (1960); англ. пат. 903432 (1960). — 12. CIBA, бельг. пат. 560032 (1956). — 13. CFM, бельг. пат. 565279 (1957); пат. ФРГ 1256818 (1957); 1092144 (1958); бельг. пат. 576104; 576105; 578465; 581442 (1958). — 14. CIBA, бельг. пат. 565376; 565448; 565484; 565650 (1957). — 15. FH, бельг. пат. 566648 (1957). — 16. FBU, пат. ФРГ 1245307 (1957). — 17. CIBA, бельг. пат. 572571 (1957); 585763 (1958). — 17а. Пат. США 2475846. — 18. FH, бельг. пат. 570437 (1957). — 19. ICI, англ. пат. 1001836 (1962); 1033166; 1037892 (1963); FBU, бельг. пат. 669432 (1964). — 20. CIBA, бельг. пат. 567435 (1957); BASF, пат. ФРГ 1124172 (1959).

21. BASF, бельг. пат. 683734 (1965); голл. пат. 6609467 (1965). — 22. BASF, пат. ФРГ 1124172 (1959). — 23. BASF, пат. ФРГ 1135589 (1959). — 24. BASF, пат. ФРГ 1137155 (1960). — 25. BASF, бельг. пат. 616439 (1961). — 26. ICI, бельг. пат. 619731 (1961); англ. пат. 958899 (1961). — 27. ICI, бельг. пат. 638180 (1962). — 28. J. Wegmann, Textil-Praxis, 13, 1056—1061 (1958). — 29. BASF, бельг. пат. 59868 (1959). — 30. BASF, бельг. пат. 593869 (1959); фр. пат. 1268154 (1959).

31. J. Soc. Dyers Colour., 78, 584 (1962); Mellind Textil., 43, 850 (1962). — 32. S, бельг. пат. 643924 (1963). — 33. FH, бельг. пат. 672011 (1964); фр. пат. 1461879 (1964). — 34. BASF, бельг. пат. 606947 (1960); 617435 (1961). — 35. CFM, авт. заявка Швейцарии 371780 (1961). — 36. CFM, фр. пат. 1335328 (1961); 1345490; 1345491 (1962); 1346180 (1962). — 37. Mellind Text. Rep., 4, 203 (1964). — 38. CFM, фр. пат. 1432259 (1964). — 39. NSK, бельг. пат. 661532 (1964); яп. пат. 11350/66 (1964); голл. пат. 6609213 (1965); яп. пат. 9792/67; 7271/67; 8945/68; 7272/67; 3176/67; 7051/68 (1964); 12936/68 (1965); см. также яп. пат. 7052/68 (1964). — 40. BASF, бельг. пат. 607331 (1960); 619785 (1961).

41. MCI, швейц. пат. 6833/62 (1961); яп. пат. 26740/63 (1961); 20236/63 (1962). — 42. Kogyo Gijutsuin, яп. пат. 28115/64 (1963). — 43. G, пат. США 3278515 (1962). — 44. ICI, англ. пат. 877666 (1959). — 45. FH, фр. пат. 1412793; 1416172 (1963); 87615; 1429761; 1448600 (1964); бельг. пат. 686922 (1965); 719375 (1967). — 46. F. Meininger, Chimia (Aarau) Suppl., p. 156 (1968); O. Scherer, K. Uhl, H. Millaner, Symposium on Fluoro-Organic Compounds, Birmingham, 1968; O. Scherer, Fortschr. Chem. Forsch., 14, 225 (1970); FH, фр. пат. 87666 (1416172) (1964); бельг. пат. 719373; 719378 (1967). — 47. BASF, бельг. пат. 612603 (1961). — 48. CIBA, бельг. пат. 565447 (1957). — 49. FH, бельг. пат. 569964 (1957). — 50. BASF, бельг. пат. 573862; 573863 (1957); пат. ФРГ 1069565 (1958); бельг. пат. 582944; 583050 (1958).

51. BASF, пат. ФРГ 1052016 (1957). — 52. ICI, фр. пат. 1352295; 1346756 (1962); бельг. пат. 617961 (1961); 626967; 629325 (1962); англ. пат. 1037648 (1963). — 53. CIBA, фр. пат. 1343211 (1961). — 54. ICI, бельг. пат. 591397 (1959); англ. пат. 966803; 995261; 995365 (1962); 1020820 (1963); 1020801; 1020802 (1963); 1084251 (1964); голл. пат. 6604615 (1965). — 55. J. Soc. Dyers Color., 80, 158, 283, 438, 649 (1964). — 56. BASF, бельг. пат. 609825 (1960). — 57. A. Battauf, R. Wegler, Chem. Ber., 81, 527 (1948). — 58. BASF, бельг. пат. 619906 (1961); В. Ф. Бородин, Изв. вузов Химия и хим. технол., 8, № 6, 993—995 (1965). — 59. ICI, англ. пат. 995261; 995365 (1962); FBU, бельг. пат. 661237 (1964). — 60. ICI, бельг. пат. 617961 (1961); 626967; 629325 (1962); англ. пат. 1037648 (1963). — 60а. G, англ. пат. 1154596; 1155754; 1159122 (1965).

61. S, бельг. пат. 603420 (1960); 607750 (1961); 634044 (1962). — 62. FBU, бельг. пат. 669432 (1964). — 63. S, бельг. пат. 588362 (1959). — 64. бельг. пат. 608052 (1960). — 65. S, бельг. пат. 594910 (1959). — 66. CFM, пат. ФРГ 1180079 (1957). — 67. Gu, бельг. пат. 583801 (1958). — 68. S, бельг. пат. 584832 (1958). — 69. MCI, яп. пат. заявка 20366 (1961). — 70. S, бельг. пат. 589247 (1959).

71. ICI, бельг. пат. 628031 (1962). — 72. ICI, бельг. пат. 627971 (1962). — 73. CIBA, бельг. пат. 571522 (1957). — 74. CIBA, бельг. пат. 571570 (1957). — 75. S, швейц. пат. 370501 (1958). — 76. MCI, яп. пат. 23972/64 (1962); 23973/64; 23974/64 (1962). — 76а. NSK, яп. пат. 24545/67 (1964). — 77. G, пат. США 3232927 (1962). — 78. BASF, англ. пат. 857391 (1958). — 79. ICI, англ. пат. 903432 (1960). — 80. S, бельг. пат. 608149; 609090 (1960).

81. ICI, англ. пат. 879263 (1958); S, бельг. пат. 597309 (1959). — 82. Schöberl, A., Wagner A. In: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4 Aufl., Bd. IX, S. 249. Thieme, Stuttgart, 1955. — 83. Shikoku Chem. Ind. Co., Ltd., яп. пат. 28934/65 4867/66 (1962). — 84. FH, бельг. пат. 628209 (1962). — 85. FH, бельг. пат. 647960; 649112 (1963). — 86. F. Meininger, Industrie Chimique Belge, Science (1967), 36th Congr. Intern. Chim. Ind., Brüssel, Vol. 111, p. 76; FH, бельг. пат. 614415 (1961). — 87. FH, бельг. пат. 606461 (1960); 621776 (1961). — 88. FH, бельг. пат. 611053 (1960). — 89. FH, авт. заявка ФРГ 1176647 (1961); пат. ФРГ 1181204 (1961). — 90. FH, фр. пат. 1324634 (1961).

91. FH, бельг. пат. 621260 (1961). — 92. FH, бельг. пат. 639251 (1962). — 93. FH, бельг. пат. 668012 (1964). — 94. FH, бельг. пат. 632987; 638176, 638177 (1962). — 95. BASF, бельг. пат. 583430 (1958). — 96. FH, бельг. пат. 621777 (1961). — 97. BASF, пат. ФРГ 1147191 (1961). — 97а. FW, пат. ГДР 59136 (1966); англ. пат. 1112789 (1967). — 98. BASF, бельг. пат. 631511 (1962); авт. заявка ФРГ 1119253 (1960). — 99. FH, пат. ФРГ 966651 (1959). — 100. CIBA, бельг. пат. 560034 (1956).

101. Crompton and Knowles Co., пат. США 3098096 (1960). — 102. Crompton and Knowles Co., пат. США 3261658 (1960). — 102а. K. Matsui, яп. пат. 8943/68 (1964). — 103. FH, бельг. пат. 691797 (1965). — 104. Mitsui Kagaku Kogyo K. K., бельг. пат. 679914 (1965). — 104а. CFM, бельг. пат. 698823 (1966). — 104б. CFM, бельг. пат. 705839 (1966). — 104в. CFM, бельг. пат. 699119 (1966). — 104г. S, бельг. пат. 712955 (1967). — 105. FH, пат. ФРГ 965902 (1949). — 106. FH, пат. ФРГ 960534; 966651 (1950); 925121 (1952). — 107. J. Heyna, Angew. Chem., 74, 966—969 (1962); Bhagwanth M. R. R., Darwalla Sharma V. N., Venkataratnam K., Textile Res. J., 40, 392 (1970). — 108. FH, бельг. пат. 571140 (1955). — 109. FH, бельг. пат. 644252 (1963). — 110. FH, авт. заявка ФРГ 1153029 (1960).

111. FH, бельг. пат. 655035 (1963); пат. ФРГ 1235470 (1964); фр. пат. 1424904; 1425060 (1964); бельг. пат. 664700; 673210 (1964). — 112. Кошкин Л. А., Хархаров А. А. Технол. текст. пром., 3, 95—97 (1963). — 112а. J. Panchartek, Z. J. Allan, I. Poskocil, Collect. Czech. Chem. Commun., 27, № 1, 268—275 (1962). — 113. FH, бельг. пат. 592853 (1959); 609469 (1960). — 114. G, пат. США 3019266; 3019268 (1959). — 115. G, пат. США 3062830 (1959); фр. пат. 1282761; 1288071 (1959). — 116. G, швейц. пат. 13653/62; 13735/62; 13946/62 (1961). — 116а. NSK, яп. пат. 26821/67 (1964). — 117. Nippon Kayaku Co., Ltd., яп. пат. 17113/65 (1962). — 118. FH, бельг. пат. 650713; 655503 (1963); 666192 (1964). — 119. FH, авт. заявка ФРГ 1064055 (1952). — 120. FH, бельг. пат. 651922 (1963).

121. FH, авт. заявка ФРГ 1103886 (1958). — 122. ICI, англ. пат. 969033 (1961). — 123. FH, бельг. пат. 638181 (1962). — 124. CIBA, авт. заявка ФРГ 1001437 (1953). — 125. ICI, бельг. пат. 585281 (1958). — 126. ICI, англ. пат. 869100; 877250 (1958). — 127. ICI, фр. пат. 1285552 (1960). — 127а. S, фр. пат. 1233530 (1957). — 128. ICI, фр. пат. 1274732 (1959). — 129. ICI, англ. пат. 949316 (1960). — 130. ICI, фр. пат. 1274731 (1959).

131. ICI, англ. пат. 949624 (1960). — 132. Traitements Chimique des Textiles, фр. пат. 1323016 (1962). — 133. CFM, фр. пат. 1432259 (1964). — 134. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4 Aufl., Bd. IX, S. 258. Thieme, Stuttgart, 1955. — 135. FH, фр. пат. 1411270 (1963). — 136. G, фр. пат. 1282762 (1959);

пат США 3277075 (1959). — 137. G, пат. США 3100131 (1960). — 138. FH, фр. пат. 1416127 (1963). — 139. FH, пат. ФРГ 960534 (1950). — 140. FH, пат. ФРГ 953103 (1954).

141. Gy, фр. пат. 1118705 (1954) — 141a. Аспа, фр. пат. 1511695 (1966). — 142. F. Wolf, St. Stefaniak. Melliland Textilber., 47, 767—772 (1966). — 143. FW, бельг. пат. 663900 (1964); авт. свид. СССР 181213 (1964); голл. пат. 6413685 (1964). — 143a. Аспа, фр. пат. 1502391 (1965). — 144. ICI, бельг. пат. 592883 (1959); фр. пат. 1302434 (1960). — 145. ICI, англ. пат. 880886 (1959). — 146. K. G. Kleb, E. Siegel, K. Sasse. Angew. Chem., 76, 423 (1964). — 147. BASF, авт. заявка ФРГ 1066682/1066684 (1956); 1067773 (1957). — 148. FBy, бельг. пат. 574366 (1958). — 149. S, фр. пат. 1381885 (1963); бельг. пат. 650041 (1963). — 150. G, пат. США 3294778 (1961).

151. ICI, бельг. пат. 593939 (1959). — 152. S, бельг. пат. 639274 (1962). — 153. ICI, англ. пат. 836671 (1958). — 154. S, швейц. пат. 362051 (1960); FW, англ. пат. 922683 (1961); фр. пат. 1292454 (1961). — 155. BASF, авт. заявка ФРГ 1061009 (1957); фр. пат. 1194855 (1957). — 156. FBy, бельг. пат. 573466 (1958). — 157. ICI, англ. пат. 868285 (1958). — 158. G, пат. США 3183053 (1961); 3170931 (1962). — 159. G, пат. США 3148933 (1961). — 160. BASF, бельг. пат. 631928 (1962).

161. BASF, фр. пат. 1277867 (1960). — 162. CIBA, бельг. пат. 612622 (1961). — 163. CIBA, бельг. пат. 612624 (1961). — 164. CIBA, бельг. пат. 700966 (1966). — 165. BASF, англ. пат. 848776 (1958). — 166. Фран, фр. пат. 1461687 (1965). — 167. FBy, бельг. пат. 587098 (1959). — 168. Фран, фр. пат. 1319405 (1962). — 169. FBy, фр. пат. 1360450 (1962). — 170. FBy, бельг. пат. 589127 (1959).

171. IG, герм. пат. 743766 (1940). — 172. IG, герм. пат. 698597 (1939); *Жень Го-ду, Л. С. Эфрос*. ЖОХ, 33, № 3, 966—969 (1963). — 173. IG, герм. пат. 695331 (1939). — 174. ICI, бельг. пат. 563200 (1956); K. A. Босенкова, В. Ф. Бородкин. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 8, № 3, 459—464 (1965). — 174a. CIBA, Авт. заявка ФРГ 1066987 (1956); бельг. пат. 565997 (1957). — 175. ICI, англ. пат. 821963 (1956). — 176. V. N. Ufimcev, L. D. Dashevskaya. ICI, бельг. пат. 571743 (1957); В. Н. Уфимцев, Л. Д. Дашевская, авт. свид. СССР 166422 (1963). — 177. BASF, авт. заявка ФРГ 1210506 (1957). — 178. ICI, англ. пат. 847142 (1957). — 179. BASF, авт. заявка ФРГ 1066682 (1957). — 180. BASF, авт. заявка ФРГ 1083957 (1957).

181. BASF, авт. заявка ФРГ 1105082 (1957). — 182. BASF, авт. заявка ФРГ 1066684 (1957). — 183. BASF, авт. заявка ФРГ 1109290 (1957). — 184. BASF, авт. заявка ФРГ 1085627 (1958). — 185. BASF, авт. заявка ФРГ 1085626 (1958). — 186. BASF, фр. пат. 1218709 (1958); — 187. BASF, бельг. пат. 578887 (1958); пат. ФРГ 1154790 (1959). — 188. S, бельг. пат. 589628 (1959). — 189. S, бельг. пат. 597143 (1959). — 190. BASF, фр. пат. 1228601 (1958); ICI, 1256161 (1959); E. Kobayashi, яп. пат. 15003/67 (1963).

191. ICI, фр. пат. 1439996; 1429819 (1964); англ. пат. 1118785 (1964); фр. пат. 1463288 (1965); пат. ГДР 56878 (1966); фр. пат. 1546109 (1966). — 192. ICI, авт. заявка ФРГ 1091259 (1956). — 193. BASF, авт. заявка ФРГ 1098123 (1957). — 194. FBy, бельг. пат. 569439 (1957). — 195. FBy, авт. заявка ФРГ 1116846 (1958); Gy, бельг. пат. 580407 (1958); FBy, бельг. пат. 604814 (1960); 615208 (1961). — 196. H. Wenker, Am. Soc., 57, 2328 (1935); P. A. Leighton, W. A. Perkins, M. L. Renquist. Ibid., 69, 1540 (1947). — 197. FBy, авт. заявка ФРГ 1109702 (1957). — 198. S, бельг. пат. 643924 (1963). — 199. CIBA, бельг. пат. 620899 (1961); фр. пат. 1331001 (1961); бельг. пат. 621243 (1961). — 200. ICI, фр. пат. 1334557 (1961).

201. ICI, фр. пат. 1359483 (1962). — 202. ICI, англ. пат. 1015401 (1963). — 203. FH, бельг. пат. 638182 (1962); Фран, фр. пат. 1519829 (1967). — 204. K. Schim-

*melschmidt, H. Hoffmann, E. Baier*. Angew. Chem., 74, 975—977 (1962); Chem. Ber., 96, 38—47 (1963); FH, бельг. пат. 699915 (1966). — 205. CIBA, фр. пат. 1205384 (1957). — 206. IC, пат. США 3297677 (1960). — 207. S, фр. пат. 1217337 (1957). — 208. S, фр. пат. 74695 (1957). — 209. K. Matsui, яп. пат. 11442/63 (1960). — 210. K. Matsui, яп. пат. 1954166 (1963).

211. G, бельг. пат. 641606 (1962). — 212. BASF, бельг. пат. 613442 (1961); 631190; 631585 (1962). — 213. NAC, пат. США 3295916 (1962). — 214. USA-Secretary of Agriculture, пат. США 3197269 (1962). — 215. USA-Secretary of Agriculture, пат. США 3084017 (1960). — 216. ICI, фр. пат. 1228545 (1959); S. J. Kutkevichus, J. Lakstauskas J., M. Pesite. авт. свид. СССР 165669 (1962). — 217. CIBA, бельг. пат. 570896 (1957); фр. пат. 1496902 (1965). — 218. CIBA, бельг. пат. 571463; 571464 (1957). — 219. BASF, бельг. пат. 585004; 585005 (1958). — 220. FBy, бельг. пат. 572411 (1957).

221. ICI, бельг. пат. 578746 (1958); авт. свид. СССР 191713 (1965). — 222. FBy, фр. пат. 1280838 (1959). — 223. ICI, бельг. пат. 581359 (1957); пат. США 3152860 (1961). — 224. ICI, бельг. пат. 571739 (1957); англ. пат. 875105 (1959); фр. пат. 1465924 (1965). — 225. ICI, бельг. пат. 571740; 571742 (1957); англ. пат. 868468 (1958); 875451 (1959). — 226. H. Hopff, P. Lienhard. Helv. Chim. Acta, 45, 1742—1749 (1962). — 227. ICI, бельг. пат. 609775 (1960). — 228. ICI, бельг. пат. 609774 (1960). — 229. ICI, бельг. пат. 592884 (1959). — 230. Л. П. Ковшина, А. А. Хархаров, авт. свид. СССР 154340 (1962).

231. ICI, фр. пат. 1487628; 1495035 (1965); англ. пат. 1086996 (1965). — 232. S, бельг. пат. 630205 (1962). — 233. BASF, бельг. пат. 596945 (1959). — 234. BASF, бельг. пат. 585006 (1958); 600135; 600634 (1960). — 235. American Aniline Prod., Inc., пат. США 3272792 (1961); ICI, фр. пат. 1363433 (1962); З. П. Авдюкина, А. П. Еришов, А. А. Хархаров, авт. свид. СССР 188943 (1964). — 236. American Aniline Prod., Inc., пат. США 3152110 (1961). — 237. J. D. Guthrie. Am. Dyestuff Repr., 41, 13 (1952). — 238. S, швейц. пат. 418499 (1958). — 239. BASF, фр. пат. 1229749 (1958). — 240. G, пат. США 3169822 (1961).

241. American Aniline Prod., Inc., пат. США 3152109 (1961). — 242. American Aniline Prod., Inc., пат. США 3152108 (1961). — 243. Chem. Eng. News, 40, 62—63 (1962). — 244. AAR, пат. США 3287348 (1963). — 245. N. Kreuzkamp, H. Meerwein. In: Houben-Weyl. Methoden der organischen Chemie. 4 Aufl., Bd. V, Teil 4, S. 690. Thieme, Stuttgart, 1960. — 246. BASF, бельг. пат. 594985 (1959); 599139 (1960). — 247. BASF, бельг. пат. 596061 (1959). — 248. BASF, бельг. пат. 603299 (1960). — 249. BASF, бельг. пат. 628728 (1963). — 250. BASF, бельг. пат. 613286 (1961).

251. BASF, бельг. пат. 613865 (1961); пат. ФРГ 1208020 (1961). — 252. BASF, бельг. пат. 618415 (1961). — 253. BASF, бельг. пат. 631290 (1962). — 254. BASF, авт. заявка ФРГ 1054059 (1957). — 255. BASF, бельг. пат. 594074; 594263 (1959); S, бельг. пат. 595186 (1959); BASF, бельг. пат. 595342 (1959). — 256. S, бельг. пат. 595296 (1959). — 257. S, бельг. пат. 602581 (1960). — 258. O. Manabe, H. Konishi, H. Hiyama. J. Soc. Org. Syn. Chem., Japan, 21, 632—635 (1963). — 259. G, пат. США 3301846 (1962). — 260. S, швейц. пат. 8591/60 (1960).

261. BASF, бельг. пат. 611907 (1960). — 262. BASF, фр. пат. 1382633; 1389716 (1963); Sterling Drug, Inc., бельг. пат. 698845 (1966). — 263. S, бельг. пат. 638438 (1962). — 264. BASF, фр. пат. 1386760 (1963). — 265. G, пат. США 2232892 (1938). — 266. Аспа, бельг. пат. 617711 (1961). — 267. MCI, яп. пат. 9810/64 (1961). — 268. ICI, фр. пат. 1271328 (1959). — 269. ICI, англ. пат. 882001 (1959). — 270. K. Matsui e. a. J. Soc. Org. Syn. Chem. Japan, 24, № 2, 132—136 (1966).

271. MCI, яп. пат. 317/66 (1963). — 272. FBy, бельг. пат. 615614 (1961). — 273. CIBA, бельг. пат. 708003 (1966). — 274. CIBA, фр. пат. 1274098 (1959). — 275. K. Matsui, яп. пат. 9275/64; 9077/65 (1961). — 276. IC, фр. пат. 1412060 (1963). — 277. K. Matsui e. a. J. Soc. Org. Syn. Chem. Japan, 23, № 2, 161—165 (1965). — 278. CFM, фр. пат. 1291280 (1960). — 279. CFM, фр. пат. 1304825 (1960). — 280. Gy, бельг. пат. 627437; 628424 (1962).

281. K. Matsui e. a. J. Soc. Org. Syn. Chem. Japan, 21, № 9, 713—718 (1963). — 282. Gy, бельг. пат. 625941 (1961). — 283. ICI, англ. пат. 978162 (1962). — 284. A. Albert. Chemie der Heterocyclen. Verlag Chemie, Weinheim, 1962, p. 219. — 285. Fran, бельг. пат. 611736 (1960). — 286. FBy, бельг. пат. 624259 (1961). — 287. BASF, бельг. пат. 630929 (1962). — 288. BASF, авт. заявка ФРГ 1187620 (1963). — 289. BASF, бельг. пат. 671510 (1964). — 290. BASF, бельг. пат. 660635 (1964).

291. W. R. Hatchard. J. Org. Chem., 29, 660 (1964). — 292. FBy, бельг. пат. 666863 (1964). — 293. FBy, фр. пат. 1467293 (1964). — 294. W. R. Hatchard. J. Org. Chem., 29, 665 (1964). — 295. Fran, фр. пат. 1420406 (1964). — 296. Fran, фр. пат. 88352 (1965). — 297. M. Russocki, J. Mielicki. Ind. Chim. Belge, 33, № 5, 449—454 (1968). — 298. Institut Przemysle Organicznego, бельг. пат. 692073 (1966). — 299. FBy, бельг. пат. 673573 (1964). — 300. CIBA, бельг. пат. 604068 (1960).

301. CFM, фр. пат. 1403233 (1963); англ. пат. 1064020 (1964). — 302. CIBA, фр. пат. 1541028 (1966). — 303. FBy, голл. пат. 6516117 (1964). — 304. FBy, бельг. пат. 713141 (1967). — 305. H. R. Hensel, G. Lützel. Angew. Chem., 77, 303—308 (1965). — 306. K. Dury. Angew. Chem., 77, 282—290 (1965). — 307. BASF, авт. заявка ФРГ 1193623 (1960); бельг. пат. 636895 (1963); фр. пат. 1499615 (1965). — 308. BASF, бельг. пат. 591956 (1959). — 309. BASF, пат. США 3256275 (1961); бельг. пат. 613990 (1961). — 310. BASF, авт. заявка ФРГ 1123065 (1959); 1130096; 1150478 (1960).

311. BASF, бельг. пат. 592281 (1959). — 312. BASF, бельг. пат. 599598 (1960). — 313. ICI, авт. заявка ФРГ, 1088460 (1956); бельг. пат. 578177 (1959). — 314. BASF, фр. пат. 1194043 (1957). — 315. S, бельг. пат. 572994 (1957); 573299; 586635 (1959). — 316. FBy, бельг. пат. 572973 (1957). — 317. H. Ackermann, P. Dussy. Melliland Textilber., 42, 1167 (1961). — 318. ICI, англ. пат. 952620 (1959). — 318a. H. Ackermann, P. Dussy. Helv. Chim. Acta, 45, 1683—1698 (1962). — 319. Gy, бельг. пат. 578933 (1958). — 320. S, бельг. пат. 578742 (1958); швейц. пат. 399623 (1958).

321. S, швейц. пат. 440509 (1961). — 322. H. Schumacher. Melliland Textilber., 41, 1548—1554 (1961). — 323. M. Capponi, E. Metzger, A. Gianava. Am. Dyestuff Repts., 50, 505—515 (1961). — 324. J. Benz. J. Soc. Dyers Colour., 77, 734—740 (1961). — 325. Gy, швейц. пат. 460205 (1961). — 326. S, бельг. пат. 590251 (1959). — 327. ICI, англ. пат. 822948 (1957). — 328. S, бельг. пат. 585384 (1958). — 329. ICI, англ. пат. 891601 (1959). — 330. S, бельг. пат. 589889; 589972 (1959); швейц. пат. 419385; 420414 (1959).

331. ICI, бельг. пат. 592748 (1959). — 332. ICI, фр. пат. 80328/1265518 (1960). — 333. G, пат. США 3232926 (1962). — 334. H. Gysling, G. Schwarzenbach. Helv. Chim. Acta, 32, 1501 (1949). — 335. Gy, фр. пат. 1402553 (1963). — 336. Gy, бельг. пат. 578932 (1958). — 337. Gy, фр. пат. 1227999 (1958). — 338. S, швейц. пат. 452078 (1959). — 339. S, швейц. пат. 364062 (1959). — 340. ICI, фр. пат. 1283172 (1959).

341. ICI, бельг. пат. 594355 (1959). — 342. S, бельг. пат. 591770 (1959). — 343. S, бельг. пат. 573301 (1957). — 344. S, швейц. пат. 363748 (1958). — 345. S,

швейц. пат. 364856 (1958). — 346. S, швейц. пат. 419386 (1959). — 347. S, швейц. пат. 419387 (1959). — 348. S, бельг. пат. 603752 (1961). — 349. S, швейц. пат. 401304 (1961). — 350. ICI, англ. пат. 1028922 (1962).

351. Gy, бельг. пат. 587308 (1959); CIBA, бельг. пат. 593840 (1959). — 352. Gy, бельг. пат. 644495 (1963); S, бельг. пат. 645855 (1963); фр. пат. 1385660 (1962); 1567844 (1967). — 353. FBy, англ. пат. 1202026 (1968). — 354. Farbenfabriken Bayer AG, неопубликованная работа. — 355. Gy, швейц. пат. 464395 (1964). — 356. Gy, швейц. пат. 464396 (1964). — 357. Gy, швейц. пат. 464397 (1964). — 358. S, фр. пат. 86540 (1963). — 359. CIBA, бельг. пат. 593588 (1959). — 360. S, бельг. пат. 594856 (1959).

361. S, фр. пат. 1473449 (1965). — 362. BASF, бельг. пат. 644765 (1963). — 363. CIBA, бельг. пат. 703535 (1966). — 364. Fran, фр. пат. 1367542 (1963). — 365. CIBA, бельг. пат. 596940 (1959). — 366. S, бельг. пат. 665839 (1964). — 367. ICI, фр. пат. 1271347 (1959); бельг. пат. 595299 (1959). — 368. ICI, бельг. пат. 628855 (1962). — 369. American Aniline Prod., Inc., пат. США 3152113 (1961). — 370. S, фр. пат. 1331981 (1961).

371. ICI, фр. пат. 1365388 (1962). — 372. ICI, фр. пат. 1364736; 1365386; 1365387; 1366826 (1962); англ. пат. 974136 (1962); фр. пат. 1365389; 1370185 (1962). — 373. ICI, фр. пат. 1370128 (1962); S, швейц. пат. 452088 (1966); ICI, фр. пат. 1365385 (1962). — 374. S, бельг. пат. 635252 (1962). — 375. S, швейц. пат. 2081/63 (1962). — 376. S, бельг. пат. 635676, 635897 (1962). — 377. S, швейц. пат. 635896 (1962). — 378. FBy, бельг. пат. 673572; 673573 (1964). — 379. K. H. Schün-dehütte, K. Trautner. Chimia (Aarau), Suppl., p. 155 (1968). — 380. FBy, голл. пат. 6702358 (1966).

381. FBy, голл. пат. 6702357 (1966). — 382. FBy, бельг. пат. 703598 (1966). — 383. FBy, бельг. пат. 712733 (1967). — 384. FBy, фр. пат. 706987 (1966). — 385. ICI, бельг. пат. 592747 (1959). — 386. ICI, фр. пат. 1301005 (1960). — 387. ICI, бельг. пат. 592749 (1959). — 388. ICI, фр. пат. 1286998 (1960). — 389. ICI, бельг. пат. 610754 (1960). — 390. G. Schroeter. Ber., 39, 1559 (1906); IG, пат. США 1567731 (1925); J. D. Guthrie. Am. Dyestuff Repts., 41, 13 (1952).

391. CIBA, пат. США 1886480 (1930). — 392. ICI, бельг. пат. 543218 (1954). — 393. ICI, бельг. пат. 543219 (1954). — 394. ICI, бельг. пат. 556776 (1956). — 395. ICI, фр. пат. 1143176 (1954). — 396. ICI, бельг. пат. 543214 (1954). — 397. ICI, бельг. пат. 543216; 543217 (1954). — 398. ICI, авт. заявка ФРГ 1019025 (1954). — 399. ICI, англ. пат. 805562 (1956). — 400. ICI, англ. пат. 929426 (1959).

401. ICI, англ. пат. 826375 (1956). — 402. ICI, англ. пат. 838334 (1956). — 403. S, швейц. пат. 340927 (1955); Аспа, бельг. пат. 666229 (1964). — 404. ICI, англ. пат. 838335 (1956). — 405. ICI, бельг. пат. 556822 (1956). — 406. ICI, англ. пат. 842933 (1957). — 407. ICI, англ. пат. 877028 (1959). — 408. ICI, англ. пат. 909215 (1960). — 409. Textile Mir., 86, 161—162 (1960). — 410. I. D. Rattee. Endeavour, 20, 154 (1961).

411. CIBA, бельг. пат. 580715 (1958). — 412. BASF, фр. пат. 1212162; 1213545 (1957); авт. заявка ФРГ 1069564 (1958). — 413. Gy, фр. пат. 1320443 (1961). — 414. FN, авт. заявка ФРГ 1165542 (1962). — 415. ICI, англ. пат. 838342; 838343; 838344; 838345 (1957). — 416. ICI, фр. пат. 1177851 (1956); англ. пат. 802935 (1956); бельг. пат. 558433 (1956); И. Я. Калонтаров, С. Б. Давидьянц, Е. М. Крюкова, авт. свид. СССР 159906 (1962). — 417. CIBA, бельг. пат. 559945; 560105; 560734; 560791; 560793; 560794 (1956). — 418. CIBA, авт. заявка ФРГ 1057242 (1956); бельг. пат. 559944 (1956). — 419. CIBA, бельг. пат. 561999 (1956). — 420. CIBA, бельг. пат. 607714 (1960).

421. CIBA, бельг. пат. 586371 (1959). — 422. ICI, англ. пат. 1008841 (1961). — 423. ICI, бельг. пат. 610586 (1960); 632873 (1962). — 424. ICI, бельг. пат. 664754

(1964). — 425. S, бельг. пат. 633753 (1962). — 426. CIBA, бельг. пат. 673588 (1964). — 427. Аспа, бельг. пат. 638184 (1962); Montecatini Edison, итал. пат. 816111 (1963); Аспа, бельг. пат. 703182 (1966). — 428. Аспа, бельг. пат. 644639 (1963). — 429. Аспа, бельг. пат. 668041 (1964). — 430. UCC, пат. США 2963338 (1956).

431. S, фр. пат. 1347644 (1962); бельг. пат. 628596 (1962). — 432. Gemaco Sa., фр. пат. 1257428 (1960). — 433. CFM, англ. пат. 1044244 (1964). — 434. Gy, бельг. пат. 607353 (1959); фр. пат. 1270873 (1959). — 435. E. Kühle, B. Anders, G. Zutsch, *Angew. Chem.*, 79, 675 (1967). — 436. ICI, англ. пат. 803473 (1956); англ. пат. 843985 (1958); 948969 (1961). — 437. CIBA, авт. заявка ФРГ 1105541 (1956). — 438. CIBA, авт. заявка ФРГ 1100207; 1128939 (1956). — 439. Аспа, бельг. пат. 647119 (1963); итал. пат. 830521 (1964). — 440. Аспа, бельг. пат. 678155 (1965); пат ФРГ 1806394 (1967).

441. CIBA, фр. пат. 1229750 (1958); бельг. пат. 587713 (1959). — 442. ICI, бельг. пат. 570101 (1957). — 443. CIBA, бельг. пат. 570494; 570524 (1957). — 444. CIBA, бельг. пат. 592148 (1959). — 445. CIBA, бельг. пат. 547708 (1955). — 446. CIBA, швейц. пат. 349013 (1956). — 447. BASF, фр. пат. 1213653; 1213654 (1957); авт. заявка ФРГ 1100587; 1067404 (1957). — 448. BASF, бельг. пат. 628251 (1962). — 449. В. И. Мур, Л. С. Красновская, авт. свид. СССР 182821 (1963); 192214; 192820 (1965). — 450. В. И. Мур и др., авт. свид. СССР 191744 (1964).

451. FBy, пат. ФРГ 1178437 (1962). — 452. FBy, пат. ФРГ 1044091; 1076696; 1126875 (1957). — 453. FBy, бельг. пат. 713937 (1967). — 454. FBy, бельг. пат. 716013; 716014 (1967). — 455. CIBA, фр. пат. 1207925 (1957). — 456. CIBA, бельг. пат. 604518 (1960). — 457. S, бельг. пат. 596341 (1959). — 458. FBy, бельг. пат. 572015 (1957); пат. ФРГ 1419169 (1959); ICI, фр. пат. 1352275 (1962). — 459. FBy, бельг. пат. 606081 (1960); пат. ФРГ 1419565 (1960); бельг. пат. 661236 (1964). — 460. Gy, бельг. пат. 650328 (1963); FBy, бельг. пат. 656629 (1963); S, бельг. пат. 661080 (1964).

461. CCC, пат. США 3055895 (1958). — 462. BASF, фр. пат. 1333557 (1961). — 463. ICI, англ. пат. 1029211 (1962). — 464. ICI, англ. пат. 1029212 (1962). — 465. G, пат. США 3293238 (1963). — 466. ICI, бельг. пат. 628854 (1963). — 466a. CIBA, пат. ФРГ 1210407 (1961). — 467. ICI, англ. пат. 946998 (1961); 1005240 (1963). — 468. ICI, англ. пат. 1012625 (1963). — 469. CIBA, пат. ФРГ 1544431 (1961). — 470. ICI, бельг. пат. 563439 (1956); CIBA, швейц. пат. 354875 (1957); S, фр. пат. 1246743 (1957).

471. ICI, фр. пат. 1471782 (1965). — 472. Assahi Dye Mfg. Co., Ltd, яп. пат. 7228 (1956); 18183/64 (1961). — 473. ICI, авт. заявка ФРГ 1113049 (1958); пат. США 3127232 (1961). — 474. ICI, авт. заявка ФРГ 1155549 (1959); бельг. пат. 591077 (1959). — 475. MCI, яп. пат. 18189/68 (1965). — 476. Asahi, яп. пат. 4042/64 (1960). — 477. FBy, бельг. пат. 570021 (1957). — 478. ICI, англ. пат. 846765 (1957); фр. пат. 1284237; 1287648; 1287649; 1287651; 1294284 (1960). — 479. HCC, яп. пат. 10733/63 (1960). — 480. MCI, яп. пат. 12082/64 (1961); ICI, фр. пат. 1419946 (1963).

481. ICI, англ. пат. 970585 (1961). — 482. S, бельг. пат. 612026 (1960). — 483. NSK, яп. пат. 7931/64 (1962); 24844/64 (1961). — 484. S, бельг. пат. 633581 (1962). — 485. ICI, англ. пат. 999233 (1963). — 486. ICI, англ. пат. 1015506 (1963). — 487. Аспа, швейц. пат. 447433 (1965). — 488. Аспа, бельг. пат. 667043 (1964). — 489. Gy, голл. пат. 6600220 (1965). — 490. ICI, англ. пат. 950327 (1961).

491. HCC, яп. пат. 8315/66 (1962). — 492. S, фр. пат. 1344532 (1961); бельг. пат. 625538 (1961). — 493. S, бельг. пат. 633382 (1962). — 494. S, бельг. пат. 607999 (1960). — 495. FBy, бельг. пат. 614896 (1961). — 496. M. A. Avsac, *Textile*, 30, 163—183 (1965). — 497. Аспа, бельг. пат. 642489 (1963). — 498. Fran, фр. пат.

1417225 (1964); 1473306 (1966). — 499. Fran, фр. пат. 1488404 (1966). — 500. Fran, фр. пат. 85590 (1964).

501. BASF, фр. пат. 1390080 (1963). — 502. Fran, фр. пат. 87166 (1965). — 503. CIBA, бельг. пат. 619274 (1961). — 504. Аспа, бельг. пат. 657193 (1963). — 505. FBy, голл. пат. 6607159 (1965). — 506. FBy, голл. пат. 6615763 (1965). — 507. D. Hildebrand, H. Jäger, E. Siegel (1967). Неопубликованные данные. — 508. Fran, фр. пат. 1324434 (1962). — 509. BASF, фр. пат. 1386005 (1963). — 510. FBy, бельг. пат. 613586 (1961).

511. CIBA, бельг. пат. 617695 (1961). — 512. DuP, фр. пат. 1359644 (1961). — 513. Fran, фр. пат. 1319429 (1962). — 514. Fran, фр. пат. 1307329 (1961). — 515. AGFA-Gevaert, фр. пат. 1443003 (1964). — 516. FBy, бельг. пат. 662569 (1961); 662741 (1963). — 517. Fran, фр. пат. 1388101 (1963). — 518. FBy, бельг. пат. 668146 (1964); 679424 (1965). — 519. DuP, пат. США 3313797 (1963). — 520. G, англ. пат. 1139297 (1964).

521. DuP, фр. пат. 1385595 (1962). — 522. DuP, пат. США 3326888 (1963). — 523. DuP, фр. пат. 1395388 (1963). — 524. ICI, фр. пат. 1367010 (1962). — 525. ICI, пат. США 2928711 (1956). — 526. ICI, англ. пат. 1039379 (1963); S, бельг. пат. 656696 (1963). — 527. H. Zollinger, *Angew. Chem.*, 73, 125 (1961). — 528. Fran, фр. пат. 1308044 (1961); бельг. пат. 621643 (1961). — 529. BASF, бельг. пат. 618973 (1961). — 530. FBy, бельг. пат. 614375 (1961).

531. Fran, фр. пат. 1336679 (1962). — 532. Fran, фр. пат. 1394020 (1963); 89178 (1965). — 533. D. Fiolka, Dissertation, University of Stuttgart (1965). — 533a. CFM, фр. пат. 83421 (1962). — 534. FBy, бельг. пат. 637526 (1962). — 535. S, фр. пат. 1462672 (1964); K. Brenneisen, O. Thum, J. Benz, *Helv. Chim. Acta*, 49, 651—660 (1966). — 536. CFM, авт. заявка ФРГ 1091677 (1957); CIBA, фр. пат. 1237664 (1958). — 537. S, швейц. пат. 360746; 365168; 368250 (1957). — 538. CIBA, бельг. пат. 584125 (1958). — 539. CIBA, бельг. пат. 584126 (1958). — 540. DuP, фр. пат. 1268654 (1959).

541. S, швейц. пат. 364756 (1959). — 542. FBy, бельг. пат. 600433 (1960). — 543. FBy, бельг. пат. 587578 (1959). — 544. CIBA, бельг. пат. 602600 (1959). — 545. CIBA, швейц. пат. 356225 (1958); бельг. пат. 578416 (1958). — 546. FBy, бельг. пат. 598651 (1960). — 547. CIBA, бельг. пат. 578415 (1958). — 548. FBy, бельг. пат. 611423; 611424 (1960). — 549. HCC, яп. пат. 14936/62 (1960). — 550. British Nylon Spinners, Ltd., англ. пат. 1009204 (1961).

551. FBy, бельг. пат. 611823 (1960). — 552. O. Manake, H. Konishi, T. Urakato e. a. Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, 20, 936—939 (1962). — 553. ICI, авт. заявка ФРГ 1052946 (1956); CFM, фр. пат. 1193706 (1956); CIBA, фр. пат. 1192485 (1957); ICI, пат. США 3131021 (1961). — 554. FH, бельг. пат. 578517 (1958). — 555. B. Krazer, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1513—1522 (1960). — 556. CIBA, бельг. пат. 570888 (1957). — 557. Lwowski Politechnisches Inst., UdSSR, пат. ФРГ 1298219 (1964); фр. пат. 1394571 (1964). — 558. Fran, фр. пат. 1413126 (1964). — 559. FH, бельг. пат. 631934 (1962); индийск. пат. 845491 (1968); бельг. пат. 723008 (1968). — 560. Fran, фр. пат. 1413129 (1964).

561. FH, бельг. пат. 590124; 590125; 590397 (1959); пат. ФРГ 1216835 (1959); бельг. пат. 593886 (1959); авт. заявка ФРГ 1145576 (1960); бельг. пат. 608829 (1960); пат. ФРГ 1173485 (1962); фр. пат. 84893 (1962); 86567 (1963). — 562. Martin-Marietta, голл. пат. 6413710 (1964); бельг. пат. 669010; 669348 (1964); фр. пат. 1481543 (1965). — 563. S, бельг. пат. 606571 (1960). — 564. ICI, фр. пат. 1328180 (1961). — 565. B. Milligan, J. M. Swan, *Textile Res. J.*, 31, 18—25 (1961). — 566. F. Ostertoh, *Angew. Chem.*, 74, 699 (1962). — 567. CIBA, швейц. пат. 349721 (1956). — 568. CIBA, бельг. пат. 626202 (1962). — 569. BASF, авт. заявка ФРГ 1079756 (1957). — 570. BASF, англ. пат. 895029 (1959).

571. BASF, фр. пат. 1271330 (1959). — 572. CCC, фр. пат. 1322452 (1961). — 573. FBy, бельг. пат. 614660 (1961). — 574. CCC, фр. пат. 1241346 (1958); пат. США 3072454 (1960) — 575. BASF, бельг. пат. 591120 (1959). — 576. BASF, бельг. пат. 591121 (1959). — 577. BASF, авт. заявка ФРГ 1070760 (1955). — 578. BASF, фр. пат. 1260335 (1959). — 579. Dtl, фр. пат. 1348380 (1961). — 580. Dtl, фр. пат. 1348381 (1961).

581. American Aniline Prod., Inc., пат. США 3152111 (1961). — 582. CCC, фр. пат. 87375 (1964); M. Löwenstein and Sons, пат. США 3447888 (1966); CCC, пат. США 3413074 (1967); пат. ФРГ 1817266 (1967). — 583. G, пат. США 3248379 (1962). — 584. FBy, бельг. пат. 690912 (1965). — 585. BASF, фр. пат. 1262441 (1959). — 586. Albright, Wilson, Ltd., бельг. пат. 626626 (1961). — 587. E. Kobayashi, яп. пат. 2626/67 (1963). — 588. CIBA, бельг. пат. 614315 (1961). — 589. CIBA, бельг. пат. 619191 (1961). — 590. CIBA, бельг. пат. 576192 (1958); 590514; 592257; 592772 (1959).

591. ICI, фр. пат. 1257598 (1959). — 592. BASF, авт. заявка ФРГ 1099986 (1959). — 593. BASF, бельг. пат. 600074; 600075; 600076 (1960). — 594. MCI яп. пат. 27393/65 (1958). — 595. ICI, бельг. пат. 592553 (1959); англ. пат. 906140 (1959). — 596. FBy, авт. заявка ФРГ 1143482 (1959); бельг. пат. 606906 (1960); MCI, яп. пат. 5969/64 (1961). — 597. FBy, бельг. пат. 620205; 620206; 620319 (1961). — 598. ICI, фр. пат. 1277461 (1959). — 599. CIBA, бельг. пат. 610709 (1960). — 600. BASF, пат. ФРГ 1140897 (1960).

601. BASF, бельг. пат. 618888 (1961). — 602. ICI, англ. пат. 912348 (1960); фр. пат. 1294458 (1960). — 603. Fran, фр. пат. 1271144 (1960); BASF, фр. пат. 1345370 (1962). — 604. CIBA, бельг. пат. 613657 (1961). — 605. CIBA, бельг. пат. 614314 (1961). — 606. CIBA, бельг. пат. 632096 (1962). — 607. ICI, англ. пат. 993663 (1962). — 608. Courtaulds North America, англ. пат. 1055898; 1055899 (1962). — 609. BASF, бельг. пат. 606057 (1960); пат. ФРГ 1143480 (1961). — 610. BASF, пат. ФРГ 1131180; 1140171 (1961).

611. Seisan Kaihatsu Kagaku Kenkyujo, яп. пат. 18629/65 (1963). — 612. Mitsubishi Industrial Petrolulul si Chimiei, франц. пат. 1272808 (1960). — 613. Dainichi-seika Industry Co., яп. пат. 1081/68 (1961); S. Horiguchi, J. Soc. Org. Syn. Chem. Japan, 23, № 10, 893—899 (1965). — 614. ICI, англ. пат. 1015932 (1961). — 615. ICI, франц. пат. 1329106 (1961). — 616. ICI, англ. пат. 1017271 (1961). — 617. ICI, пат. ФРГ 1902109 (1968). — 618. Nippon Kayaku Co., яп. пат. 21029/67; 15276/66 (1963). — 619. Aspa, пат. США 3454551 (1963). — 620. ICI, франц. пат. 1472770 (1965).

621. ICI, бельг. пат. 717892 (1967); пат. ГДР 68581 (1968). — 622. ICI, франц. пат. 1472769 (1965); пат. ГДР 56574 (1965); 63826 (1966). — 623. HCC, яп. пат. 5181/64 (1962). — 624. CFM, франц. пат. 1262875 (1959). — 625. FH, бельг. пат. 617323 (1961). — 626. ICI, фр. пат. 1534280 (1966). — 627. ICI, фр. пат. 1468386 (1965); 1472512 (1965). — 628. K. Matsui, E. Kobayashi, яп. пат. 807/68 (1964); A. Matsui, яп. пат. 8942/68 (1964). — 629. BASF, авт. заявка ФРГ 1089359 (1957). — 630. ICI, бельг. пат. 562593 (1956); авт. заявка ФРГ 1059398; 1068661 (1956).

631. ICI, авт. заявка ФРГ 1058016 (1957). — 632. FBy, бельг. пат. 639476 (1962). — 633. G. Lützel, Angew. Chem., 77, 308—313 (1965). — 634. BASF, авт. заявка ФРГ 1155088 (1950); бельг. пат. 630085 (1962); англ. пат. 932080 (1962); бельг. пат. 631235 (1963). — 635. W. Saur, Dissertation ETH Zürich, 1966 (Prof. Zollinger); H. U. Rudolf, Dissertation ETH Zürich, 1966 (Prof. Zollinger); BASF, бельг. пат. 622341 (1961). — 636. BASF, бельг. пат. 614346 (1961). — 637. BASF, фр. пат. 1359997 (1962). — 638. DuP, пат. США 3044843 (1959). — 639. Deutsche Akademie der Wissenschaften, фр. пат. 1402211 (1964). — 640. Авт. свид. СССР 218807 (1967).

641. BASF, бельг. пат. 609825 (1960). — 642. FBy, герм. пат. 859170 (1942). — 643. BASF, бельг. пат. 630493 (1962); фр. пат. 1359470 (1962); бельг. пат. 662774 (1964); фр. пат. 1437930 (1964); бельг. пат. 671584 (1964); 621896 (1961). — 644. BASF, бельг. пат. 627761; 631586 (1962). — 645. BASF, фр. пат. 1361694 (1962). — 646. BASF, фр. пат. 1368650 (1962). — 647. BASF, пат. ФРГ 1231368 (1964). — 648. BASF, бельг. пат. 613989 (1961). — 649. BASF, фр. пат. 1458005 (1964). — 650. BASF, авт. заявка ФРГ 1153839 (1959).

651. BASF, бельг. пат. 700539 (1967). — 652. BASF, бельг. пат. 612752 (1961). — 653. ICI, англ. пат. 1122276 (1966). — 654. BASF, пат. ФРГ 1139093 (1961). — 655. BASF, пат. ФРГ 1259897 (1965); бельг. пат. 624513 (1961). — 656. BASF, бельг. пат. 631237 (1962). — 657. BASF, бельг. пат. 631512 (1962). — 658. E. Sigel, Chimia (Aarau), Suppl., 100—114 (1968).

# ХРОМОФОРНЫЕ СИСТЕМЫ АКТИВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Карл-Хайнц Шюндехютте

Научно-исследовательская лаборатория красителей фирмы Bayer A. G. Лейпциг, ФРГ

## СИНТЕЗ АКТИВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

После появления активных красителей стало возможным окрашивать текстильные волокна красителями, содержащими практически любую хромофорную систему. Наиболее экономически выгодным оказалось применение азосоединений и производных антрахинона и фталоцианина, которые и стали основой всех товарных марок активных красителей. Азосоединения дают широчайший ряд оттенков от зеленовато-желтого до черного. Производные антрахинона окрашивают в яркие синие и зеленые цвета, а сульфокислоты медных и никелевых комплексов фталоцианина применяют для получения бирюзовых оттенков и в смеси с желтыми красителями, — ярко-зеленых.

Методы введения активной группы в значительной степени зависят от ее природы. Чаще всего используются следующие методы.

1) Конденсация красителей или промежуточных продуктов, содержащих аминогруппу, с полифункциональными гетероциклами или другими соединениями, содержащими группы, способные к дальнейшим реакциям присоединения или замещения. В качестве примеров можно привести конденсацию аминоазосоединений с цианурхлоридом [1], галогенпиримидинами [1a], акрилоилхлоридом [2] и хлорангидридом дихлорхиноксалинкарбоновой кислоты [3].

2) Синтез красителей из компонент, содержащих активные группы, например азосочетание диазотированных  $\beta$ -сульфоэтилсульфонзамещенных ароматических аминов [4] или 6-амино-2-хлорбензотиазола [5].

3) Введение активной группы в предварительно полученный краситель, например с помощью конденсации с «активными» *N*-метилкарбамидами [6].

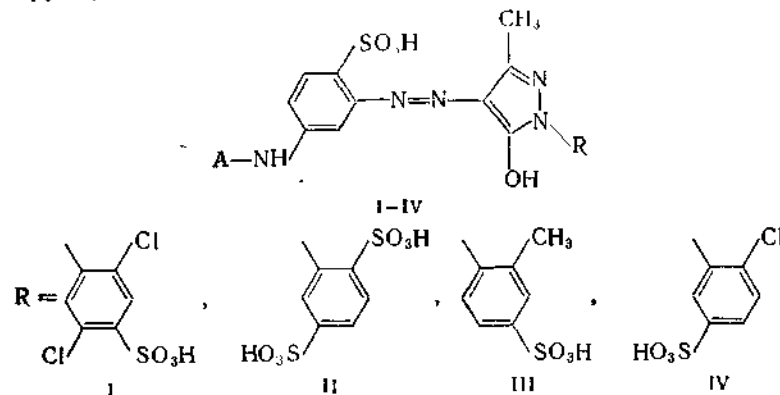
4) Присоединение активной группы к красителю посредством сульфамидных, сульфимидных или гетероциклических *N*-H-групп. Такая связь образуется, например, при конденсации сульфонилхлоридов с аминоктанолсульфатом [7], или, как в случае

«многокомпонентных активных красителей», в процессе крашения непосредственно на волокне содержащими сульфамидные группы красителями с одновременным добавлением триакрилоформаль [8].

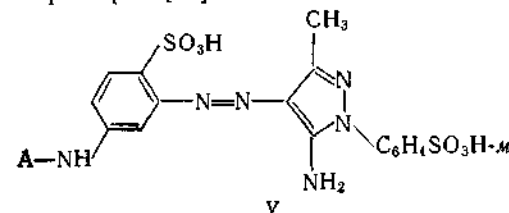
## АЗОКРАСИТЕЛИ

### ПРОДУКТЫ АЗОСОЧЕТАНИЯ С ПИРАЗОЛОНАМИ И ДРУГИМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ ИЛИ АЦИКЛИЧЕСКИМИ ЕНОЛАМИ И ЕНАМИНАМИ

Для синтеза активных красителей зеленовато-желтого и золотисто-желтого цветов применяют, главным образом, продукты азосочетания с 1-арил-5-пиразолонами или 1-арил-5-аминопиразолами. При введении в арильную группу заместителей в положения 2' или 2'', 6' получают яркие зеленовато-желтые тона, особенно яркие в тех случаях, когда диазосоставляющая тоже содержит заместитель в *орто*-положении к диазогруппе. Примерами могут служить красители (I)–(IV)\*, содержащие Cl, сульфогруппу или метильную группу в положении 2' арильного кольца [9]:



Такие же окраски дают продукты азосочетания 1-арил-5-аминопиразолов, не имеющие заместителей в *орто*-положении *N*-фенильного кольца, например V [10]



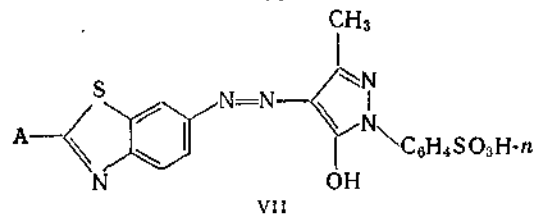
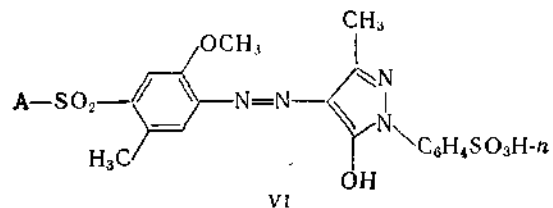
\* Здесь и далее А обозначает активную группу или важнейшую часть активной группы.



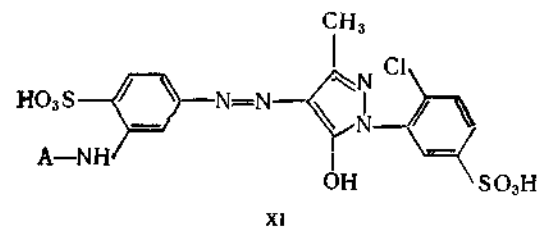
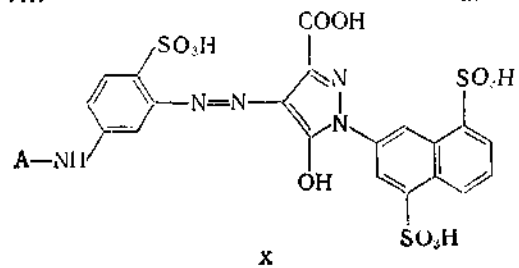
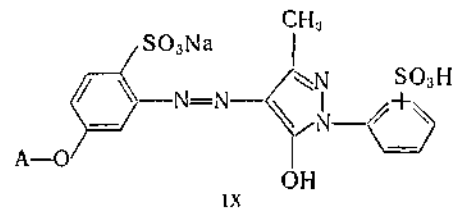
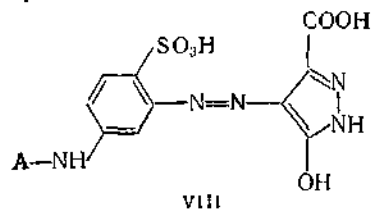
Синтез этих красителей можно вести, либо проводя сначала конденсацию активной составляющей и 1,3-диаминобензол-4-сульфонокислоты с последующим диазотированием и азосочетанием [11], либо получая сначала азосоединение из 1-ацетиламино-3-аминобензол-4-сульфонокислоты, которое переводят с помощью гидролиза в аминоазосоединение и затем конденсируют с активной компонентой [12].

Если активная группа принадлежит к гетероциклическому ряду, то следует предпочесть первый метод, так как в этом случае конденсацию проводят с пространственно незатрудненной и более основной аминогруппой 1,3-диаминобензол-4-сульфонокислоты.

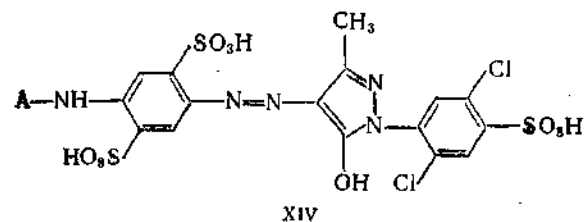
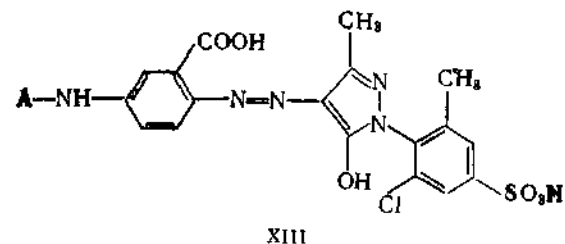
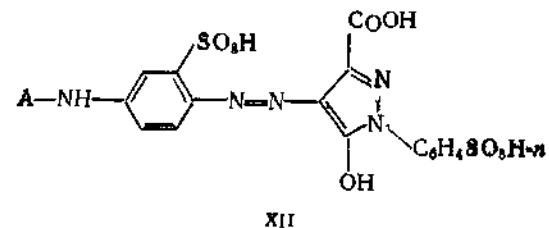
На этом же принципе основан синтез желтых красителей из азосоединений, содержащих активные группы [13]



Описаны многочисленные варианты красителей этого типа с разными диазосоставляющими и производными пиразола [14]:



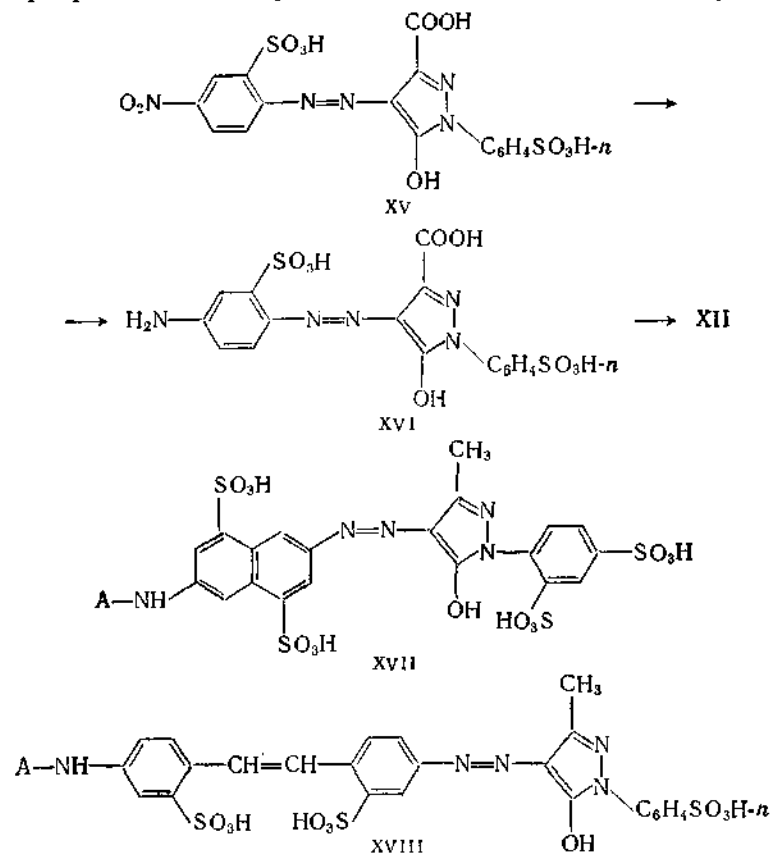
Если в качестве диазосоставляющей применяют производные *m*-фенилендиамина, то получаются желтые красители с красноватым оттенком [15]:



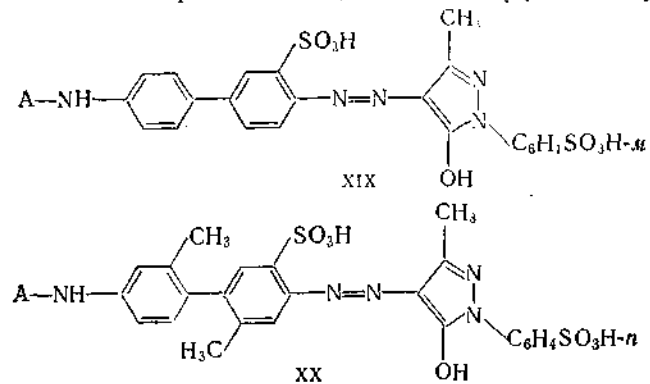
Эти красители получают таким же способом, как и производные *m*-фенилендиамина.

Важное практическое значение имеет метод получения красителя из продукта азосочетания 4-нитроанилин-2-сульфонокислоты, в который после восстановления в аминоазосоединение вводят активную группу [16]. Этот процесс особенно распространен для синтеза производных нафталина и стильбена, так как в таких случаях трудно осуществлять избирательное ацилирование,

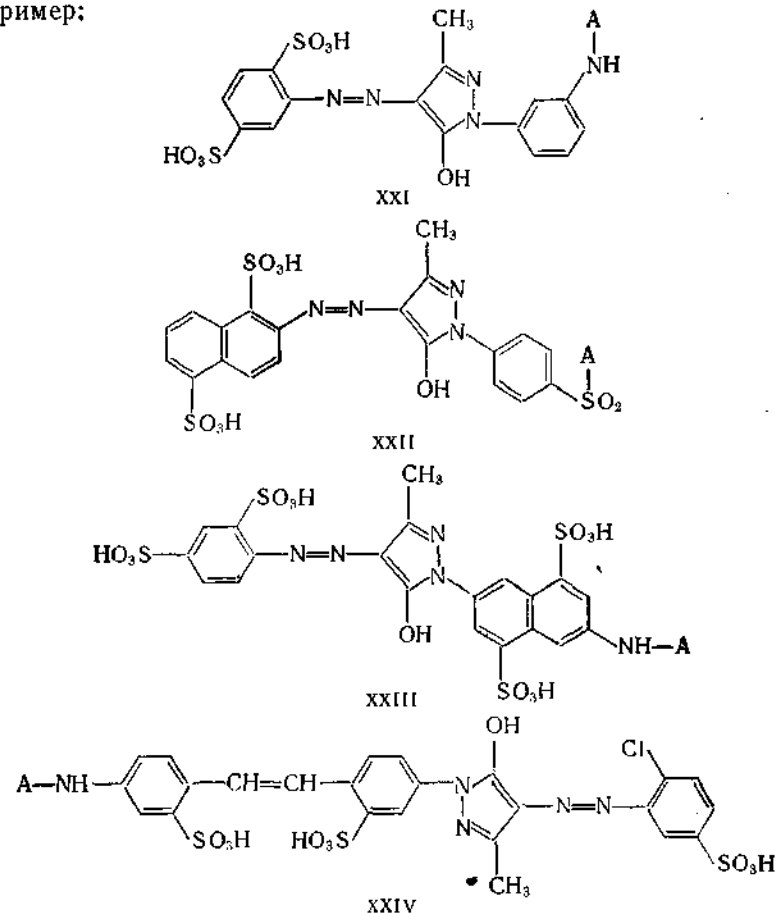
а нитропроизводные нафталина и стильбена легко доступны [17]



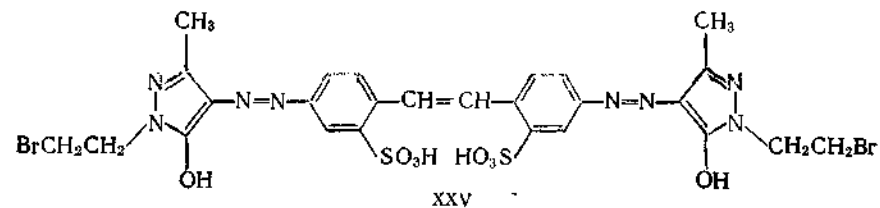
Золотисто-желтые красители получают также из продуктов азосочетания моноацилированных 4,4'-диаминодифенил-3-сульфокислот [18]



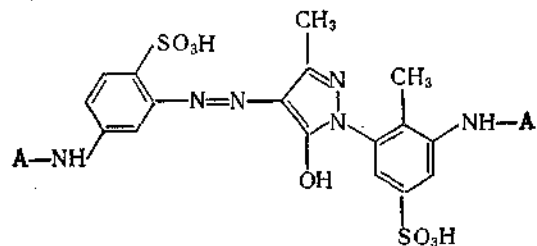
Синтезированы и такие красители, у которых активная группа связана с пиразолоновой, а не с диазокомпонентой. Благодаря доступности огромного числа диазосоединений становится возможным синтез множества разнообразных активных красителей [19], например:



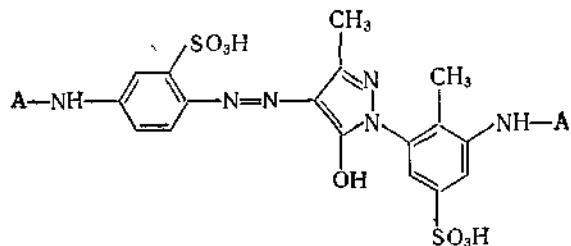
Интересные красители этого типа получают также из продуктов азосочетания 1-β-бромэтил-3-метил-5-пиразолона, в которых замещенное пиразолоновое кольцо является активной группой [20]



Недавно практическое применение получили красители, имеющие две и более активные группы. Синтез их проводят обычно из галогенсодержащих гетероциклических соединений. Можно получать такие красители, вводя активные группы и в диазо- и в азокомпоненты [21]. При этом активные группы могут быть одинаковыми или разными. Красители этого типа обладают очень высоким выходом на волокно

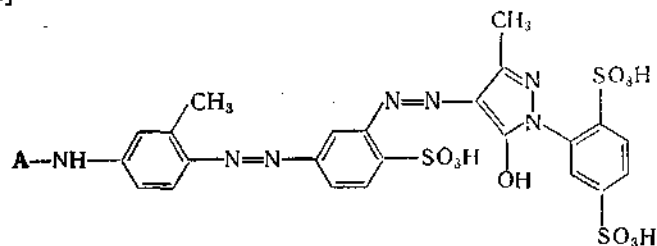


XXVI

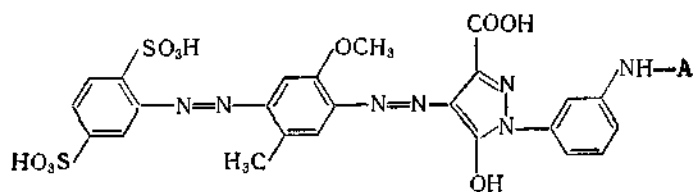


XXVII

Дисазокрасители азопиразольного ряда используются значительно реже моноазокрасителей, но все же некоторые из них описаны [22]

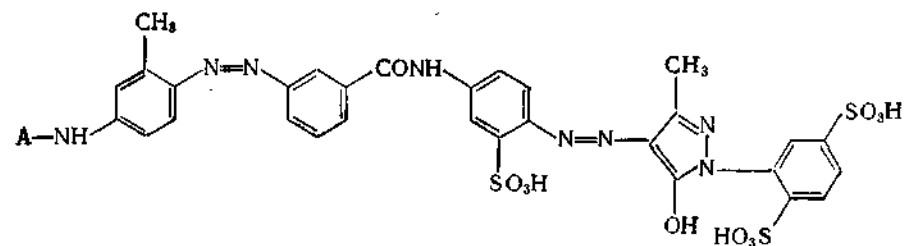


XXVIII



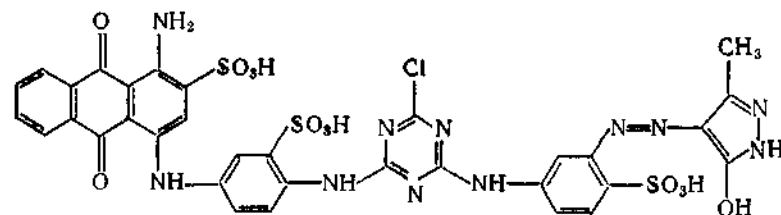
XXIX

Благоприятно сказывается на свойствах таких красителей, если азогруппы разделяет какой-нибудь мостик (например, карбамидная группа) [23]:



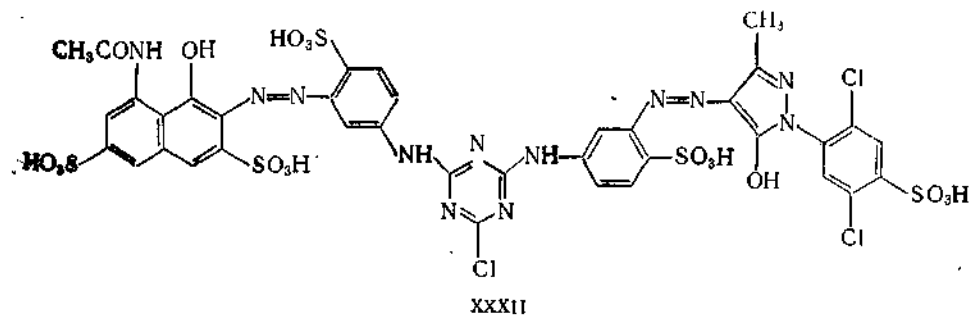
xxx

Продукты азосочетания пиразолонов применяют также во «внутримолекулярных смесях» как желтую составляющую. Например, с синими антрахиноновыми красителями получают зеленые тона [24]



XXXI

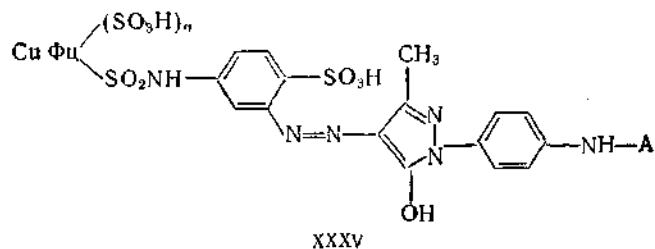
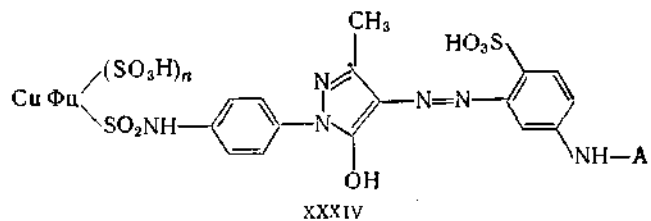
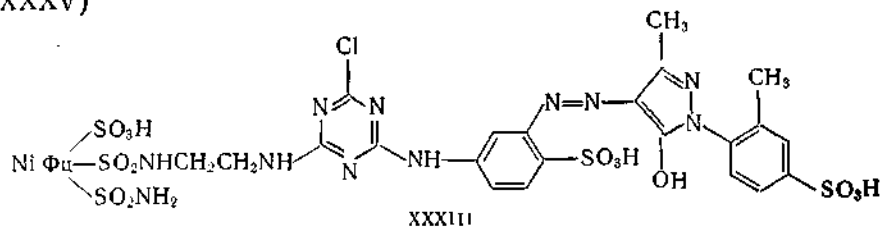
а в смеси с красными — желтовато-красные [25]



XXXII

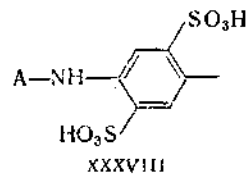
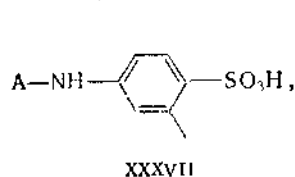
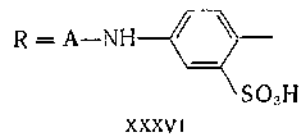
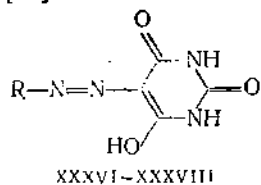
Очень яркие зеленые красители получают при соединении фталоцианинов меди или никеля с продуктами азосочетания пиразолона. Бирюзовые и желтые компоненты могут соединяться

с помощью мостиков (XXXIII) [26] или непосредственно (XXXIV, XXXV)



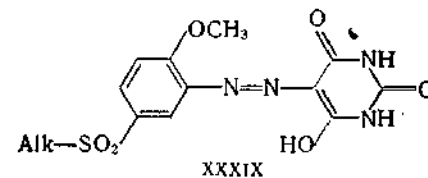
Среди желтых активных красителей значительно реже производных пиразолона встречаются продукты азосочетания других циклических или ациклических енолов или енаминов.

Заслуживают внимания продукты азосочетания барбитуровой кислоты [27]

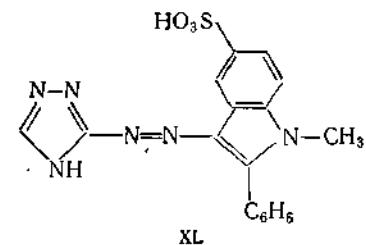


которые дают сравнительно яркие зеленовато-желтые окраски, хотя красящая сила у них ниже, чем у пиразолонов. Производные

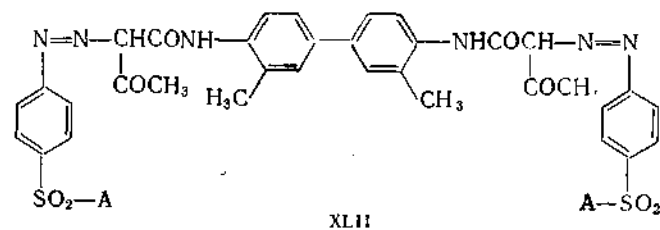
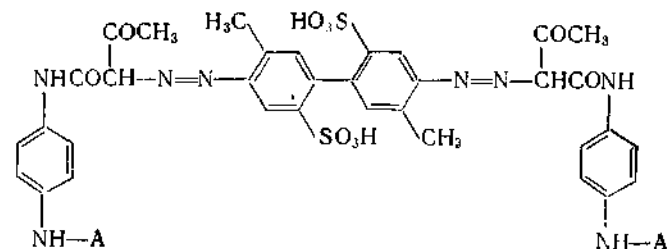
барбитуровой кислоты были запатентованы как «многокомпонентные активные красители» [28], например



К этой же группе можно отнести и продукты азосочетания производных 2-фенилиндола [29]



Арилыды ацетоуксусной кислоты также используют для получения активных красителей [30], хотя красящая сила таких азосоединений невелика



### Методы получения

**Краситель I** [12]. Активная компонента — хлорангидрид 2,3-дихлорхиноксалин-6-карбоновой кислоты.

К 500 г воды добавляют 188 г 2,4-диаминобензолсульфокислоты и 100 г 30%-го едкого натра, перемешивают до полного

растворения, охлаждают до 25 °С и разбавляют 1400 г воды. К полученному раствору приливают сразу 112 г уксусного ангидрида и продолжают перемешивать в течение 1 ч, после чего доводят рН до  $8 \pm 0,5$  и прибавляют 69 г 31%-го раствора нитрита натрия. Через полчаса реакционную смесь вливают в 500 г воды, 500 г льда и 120 г соляной кислоты и удаляют избыток нитрита добавлением сульфаминовой кислоты до отрицательной реакции на иод-крахмальную бумагу. Образовавшуюся суспензию диазосоединения вносят при перемешивании в течение часа при 5—15 °С в смесь из 500 г воды, 323 г 1-(2',5'-дихлор-4'-сульфофенил)-3-метил-5-пиразолона, 72 г 30%-го едкого натра, 100 г ацетата натрия и 500 г льда. Получают коричневый раствор, к которому приливают 120 г соляной кислоты, затем поднимают температуру до 90 °С в течение часа, поддерживают ее на этом уровне 2 ч, охлаждают до 40 °С, отфильтровывают выпавшее в осадок твердое основание красителя, промывают его разбавленной соляной кислотой, отжимают на фильтре и растворяют в 165 г едкого натра и 5000 г воды.

К полученному раствору при энергичном перемешивании и 30—35 °С добавляют 230 г хлорангидрида 2,3-дихлор-6-хиноксалин-карбоновой кислоты в 700 г кислоты. Перемешивают 3 ч при 35—40 °С, поддерживая рН между 5,5—8 добавлением едкого натра. Затем реакционную массу очищают фильтрованием, прибавляют 150 г хлорида калия в 2000 г воды в течение часа и отфильтровывают выпавшую калиевую соль красителя (нерастворимую в холодной и слегка растворимую в кипящей воде). Отжатый на фильтр-прессе краситель сушат при 60 °С, прибавляют 4,2%  $K_2SO_4$  (от массы красителя) и измельчают.

**Краситель V [10].** Активная компонента — 2-метилсульфонил-4,5-дихлор-6-метилпиримидин.

18,8 г (0,1 моль) 1,3-диаминобензол-4-сульфокислоты растворяют в 200 мл воды при 60 °С и рН 6 и прибавляют 24,1 г 2-метилсульфонил-4,5-дихлор-6-метилпиримидина. Реакционную смесь перемешивают при 60—65 °С в течение 2—3 ч, нейтрализуя выделяющуюся соляную кислоту 20% раствором соды. Получается прозрачный раствор, из которого продукт реакции высаливают 50 г хлорида натрия в виде желтоватой пасты с практически количественным выходом.

Влажный продукт растворяют в 2000 мл воды, подкисляют 35 мл соляной кислоты и диазотируют 24 мл 30%-го раствора нитрита натрия. К суспензии добавляют 25,3 г 1-(3'-сульфофенил)-3-метил-5-амиопиразола и завершают азосочетание прибавлением 160 мл 20%-го раствора ацетата натрия. Получают желтый раствор, из которого краситель высаливают 250 г хлорида натрия, фильтруют и сушат в вакууме. Он окрашивает хлопок в светопрочные ярко-желтые тона.

**Краситель VI [13].** Активная группа—β-сульфоксиэтилсульфонильный остаток.

24,5 г 3-амино-4-метокси-1-метилбензол-6-β-гидроксиэтилсульфона (т. пл. 91—92 °С) нагревают с 16,2 г 60%-й серной кислоты. Полученный кислый сульфозфир перемешивают с 150 г льда и 17,8 г 36,5%-й соляной кислоты и диазотируют 24 г 5 н. раствора нитрита натрия при 0—5 °С.

К прозрачному диазораствору добавляют 28,1 г 1-(4'-сульфофенил)-3-метил-5-пиразолона (90,2%-го) и бикарбонат натрия до тех пор, пока не закончится азосочетание. Краситель высаливают хлоридом калия, фильтруют и сушат в вакууме при 50—60 °С. Получают 82,4 г желтого порошка. Его применяют для крашения и реже для печати. Красильные растворы, содержащие соль, окрашивают хлопок и регенерированную целлюлозу в присутствии щелочи в яркие желтые тона, высокопрочные к мокрым обработкам, трению и свету.

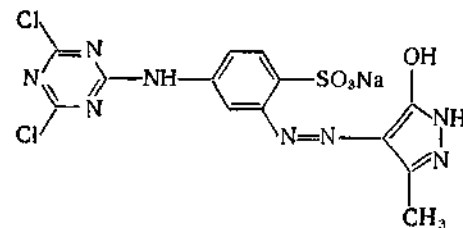
**Краситель XII [16].** Активная компонента — цианурхлорид.

Нейтральный раствор 51,1 г динатриевой соли аминокзосоединения (полученного восстановлением продукта азосочетания диазотированного 4-нитроанилин-2-сульфокислоты с 1-(4'-сульфофенил)-3-карбоксо-5-пиразолоном) постепенно в течение 40 мин приливают к суспензии, образовавшейся при добавлении раствора 19,2 г цианурхлорида в 100 г ацетона к 300 г мелко раздробленного льда. Температуру поддерживают не выше 3 °С. По окончании добавления аминокзосоединения перемешивают 15 мин и фильтруют.

Полученный краситель — оранжевый порошок, дает желтые растворы в воде, окрашивает текстильные материалы в красно-ватозеленый цвет с высокой прочностью к стирке и к свету.

**Краситель XXXI [24].** Активная компонента — цианурхлорид.

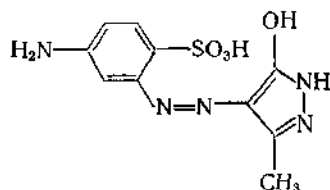
8,18 г 1-амино-4-(4'-аминофениламино) антрахинон-2-сульфокислоты растворяют в 200 г воды с добавлением 0,9 г едкого натра и 1,1 г соды при 40 °С и добавляют 9,8 г красителя



в виде 25%-й водной пасты. Реакционную смесь перемешивают 30 мин при 35—40 °С и 30 мин при 45—50 °С, затем нагревают до 70 °С и фильтруют полученный краситель, промывают на фильтре

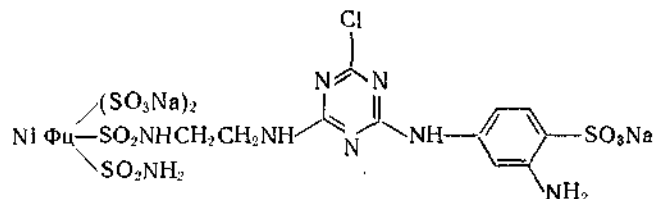
150 г 2%-го раствора хлорида натрия и сушат. Получают темный порошок, дающий зеленые водные растворы и окрашивающий шерсть в ярко-зеленый цвет из нейтральной или уксуснокислой ванны.

Азокраситель, служивший промежуточным продуктом в этой реакции, синтезируют следующим образом: сначала проводят азосочетание диазотированной 1-ацетиламино-3-аминобензол-4-сульфокислоты с 3-метил-5-пиразолоном и после омыления ацетиламиногруппы осаждают кислотой азосоединение:



29,7 г полученной суспензии смешивают с 18,5 г цианурхлорида в 400 г ледяной воды и добавляют по каплям раствор 10,6 г соды в 100 г воды в течение 3 ч при 2—5 °С. Цвет суспензии становится зеленовато-желтым. Образовавшийся краситель отфильтровывают и применяют для конденсации с 1-амино-4-(4'-аминофениламино) антрахинон-2-сульфокислотой.

**Краситель XXXIII [26].** Активная компонента — цианурхлорид. Растворяют в 500 мл воды 65 г соединения

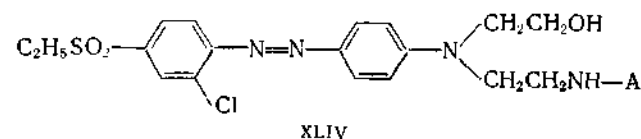
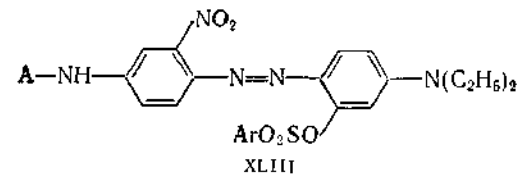


охлаждают до 0 °С добавлением измельченного льда и приливают при перемешивании 50 г концентрированной соляной кислоты. Продукт реакции в виде тонкой суспензии диазотируют при 0—5 °С 25 мл 2 н. раствора нитрита натрия и полученное азосоединение вливают при сильном перемешивании в раствор, содержащий 14 г 1-(2'-метилфенил)-3-метил-5-пиразолон-4-сульфокислоты, 250 г ледяной воды и 50 г безводной соды. Температуру в течение 2 ч поднимают до 20 °С, при этом краситель растворяется. pH раствора доводят до 7 добавлением соляной кислоты, затем нагревают до 50 °С и высаливают краситель хлоридом натрия, отфильтровывают и сушат в вакууме при 60 °С. Он дает ярко-зеленые окраски целлюлозных волокон с хорошей прочностью к стирке и очень высокой светопрочностью.

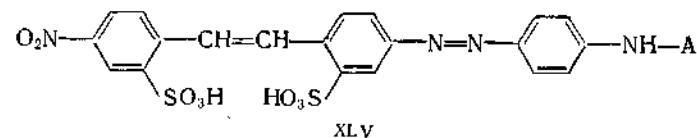
## ПРОДУКТЫ АЗОСОЧЕТАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Для получения активных красителей красновато-желтого и оранжевого цвета обычно применяют продукты азосочетания производных анилина и нафтиламина. Красящая сила аминоазо- или диаминоазобензолов недостаточно высока чтобы можно было после введения активной группы использовать их для крашения хлопка. Но все же некоторые соединения такого типа были запатентованы как активные дисперсные красители.

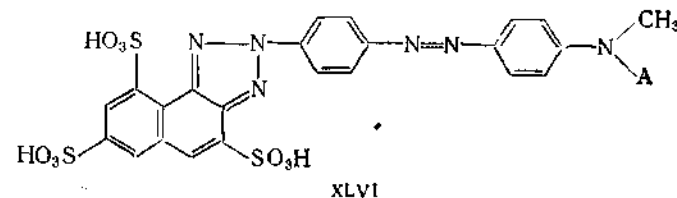
Красящую силу можно повысить, вводя дополнительные аминогруппы [31]



Если в качестве диазосоставляющей применяют более крупные ароматические системы, то красящая сила заметно повышается [32]

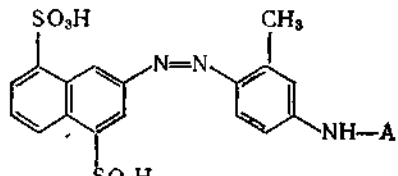


Красители, содержащие остатки триазола, дают сравнительно яркие зеленовато-желтые окраски [33]

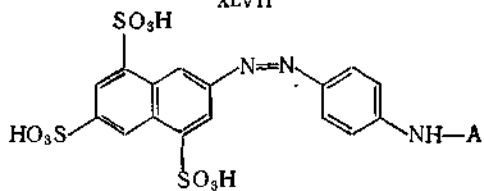


Более частое практическое применение находят производные нафталиназобензола, к которым принадлежат первые активные

красители, сохраняющие свое значение и в настоящее время [34]

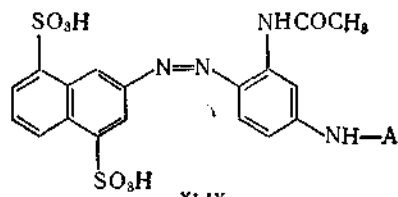


XLVII

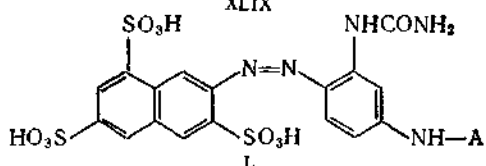


XLVIII

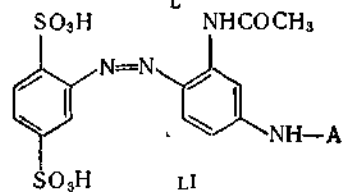
Эти красители синтезируют азосочетанием диазотированных аминафталинсульфокислот с замещенными анилинами или их *N*-метансульфокислотами, гидролизом метансульфогруппы и конденсацией полученного при этом соединения с эквимолекулярным количеством активной компоненты. Существуют патенты на многочисленные варианты красителей этого типа с разными диазо- и азокомпонентами, в которых кроме описания способов получения и методов применения красителей много внимания уделяется красящей силе и прочностным показателям. Красители с очень высокой красящей силой получают при азосочетании производных *m*-фенилендиамина [35] с диазосоединениями нафталинового и бензольного ряда [36]



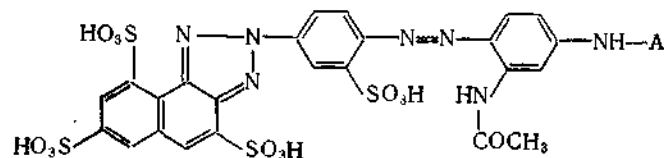
XLIX



L

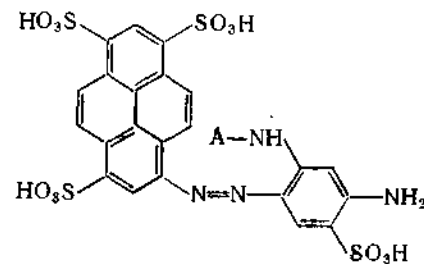


LI

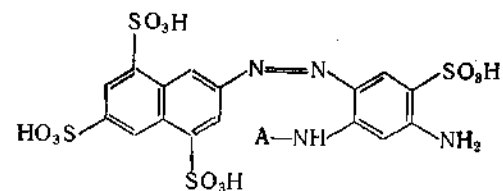


LII

Особенно повышает красящую способность наличие свободной аминогруппы [37]:

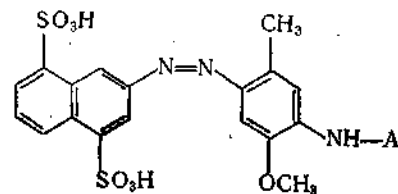


LIII

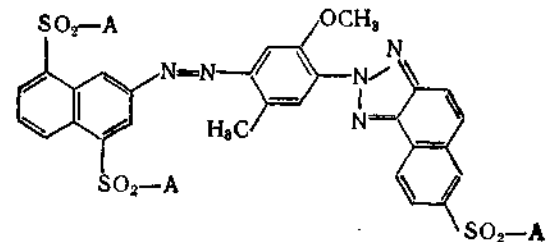


LIV

Продукты азосочетания крезидина дают менее яркие тона [38]

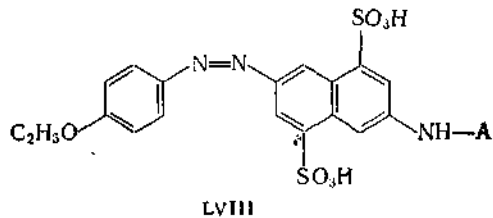
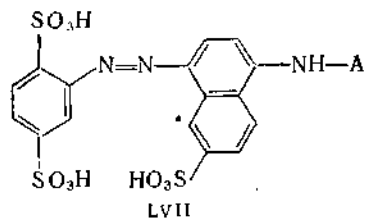


LV

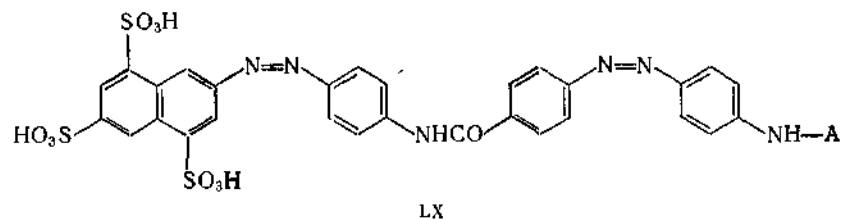
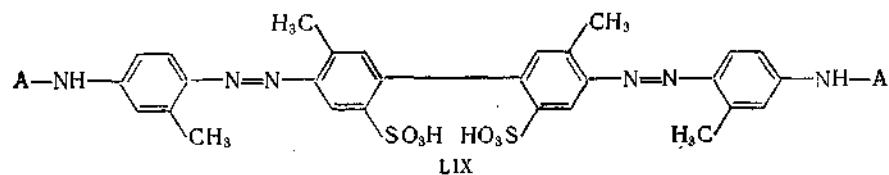


LVI

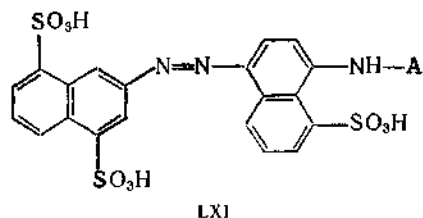
Соединения, у которых активная группа связана с остатком нафталина, пока не имеют практического значения [39]



Дисазокрасители, содержащие две изолированных диарилазо-группы, дают такие же окраски, как и моноазокрасители [40]

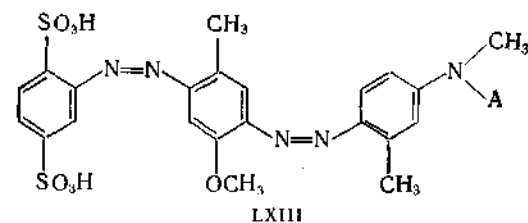
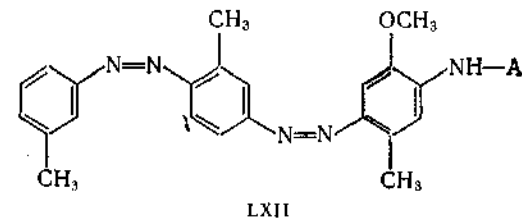


Важное практическое значение имеют также красители ряда нафталиназо-нафталина. Чаще всего применяют 1-аминонафталин-8-сульфокислоту для получения желтых красителей с высокой прочностью к свету и хлору [41]

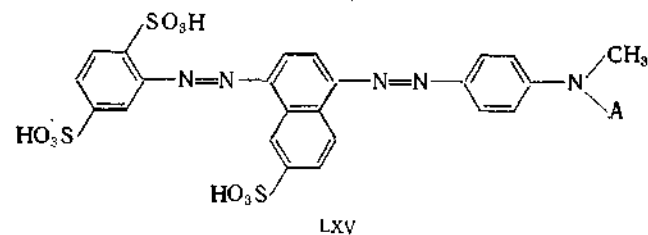
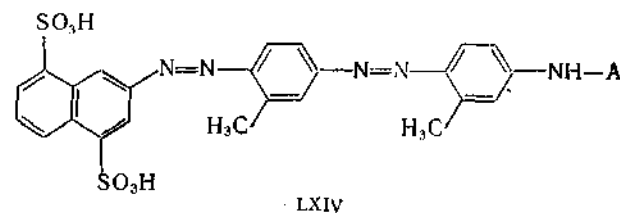


Ацилирование аминогруппы в этих красителях сильно затруднено наличием сульфогруппы в *пери*-положении и поэтому конденсацию с активными компонентами, например цианурхлоридом или хлорангидридами карбоновых кислот, следует проводить только в первой стадии процесса.

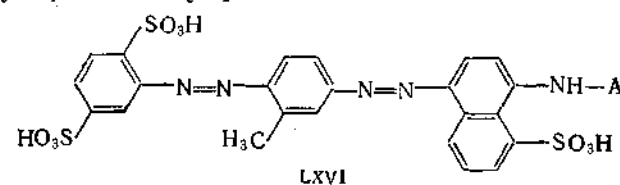
Активные *p*-аминодисазокрасители дают окраски от золотисто-желтого до оранжевого и красновато-коричневого цветов, при этом производные бензола окрашивают в основном в желтые тона [42]



Применение производных нафталина и как начальной и как промежуточной компоненты приводит к оранжевым красителям [43]

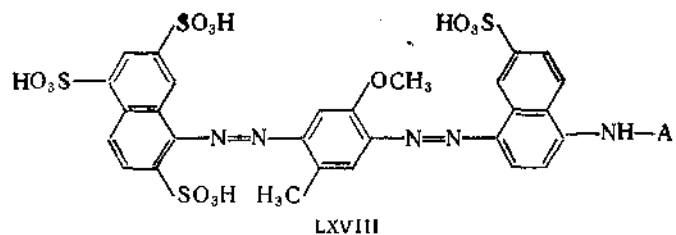
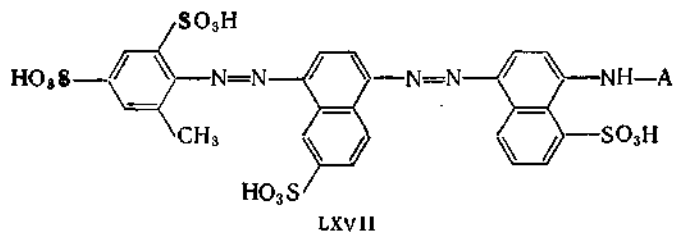


И в этих соединениях особо важную роль играет 1-аминонафталин-8-сульфокислота [44]

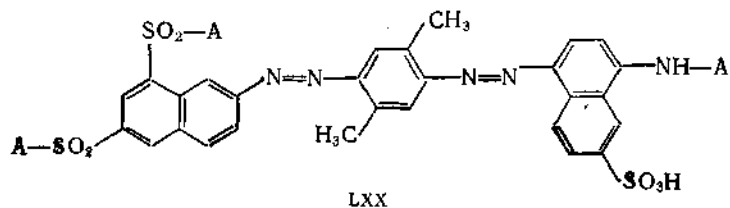
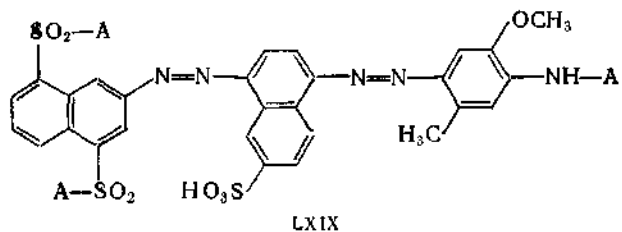




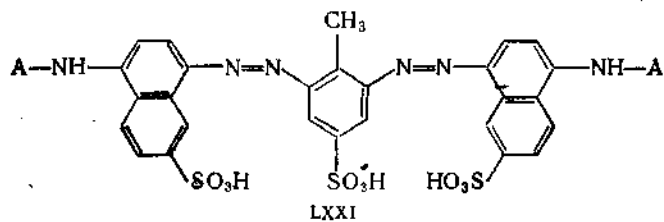
Преобладание производных нафталина приводит к коричневым красителям [45]



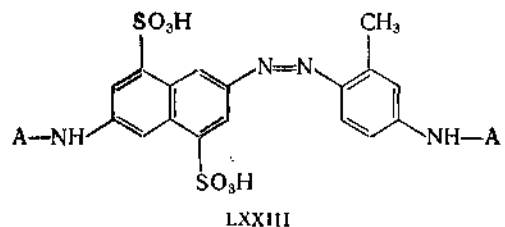
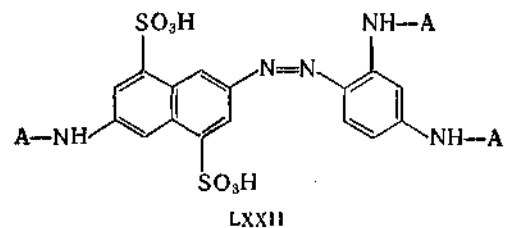
Ниже приведены примеры красителей, которые могут содержать несколько различных активных групп [46]:



Описаны также красители с несколькими активными группами, содержащие две азогруппы в *мета*-положении друг к другу [47]

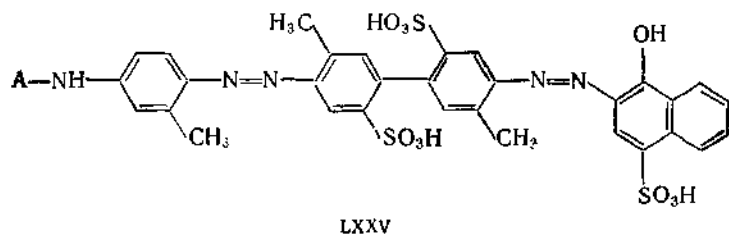
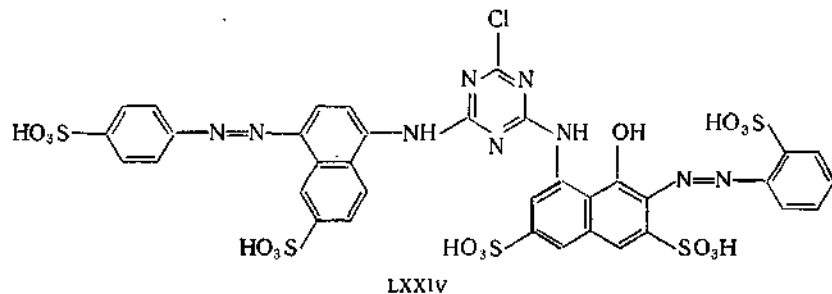


или моноазокрасители из 2,6-диаминонафталин-4,8-дисульфокислоты и *m*-фенилендиамина [48] или *m*-толуидина [49]

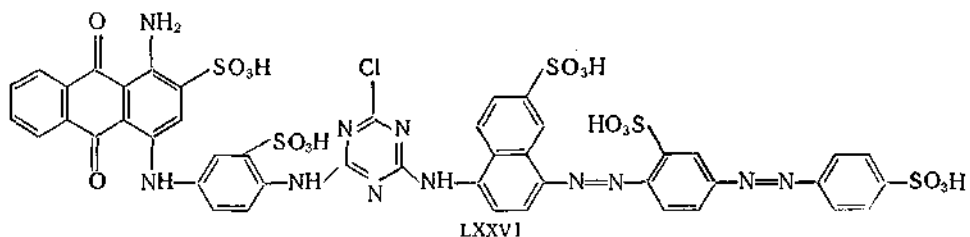


Краситель LXXIII дает золотисто-желтые окраски.

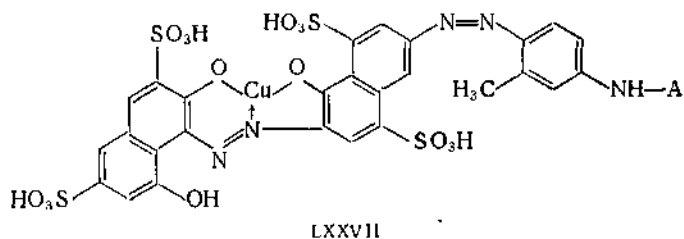
Во многих случаях описанные выше аминазосоединения применяют в качестве желтых компонент в «внутримолекулярных смесях», например с красными красителями получают желтовато-красные [50]:



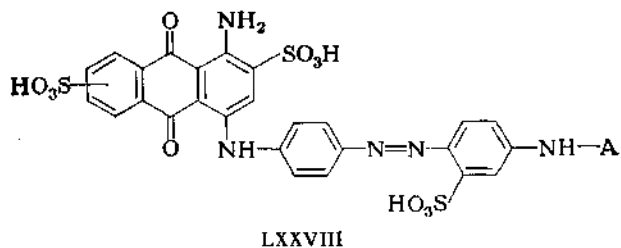
«Внутримолекулярные смеси» с синими антрахиноновыми красителями обычно приводят к темным оливково-зеленым тонам [47, 51]



Такие же тона получаются с синими медными комплексами азосоединений [52]

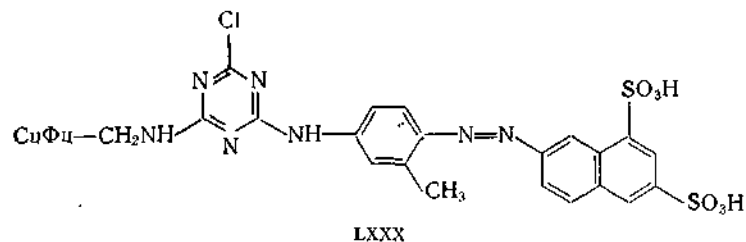
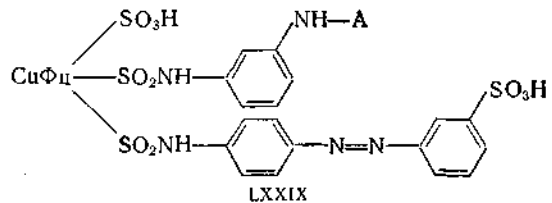


или с антрахиноновыми красителями без мостиковой связи [53]

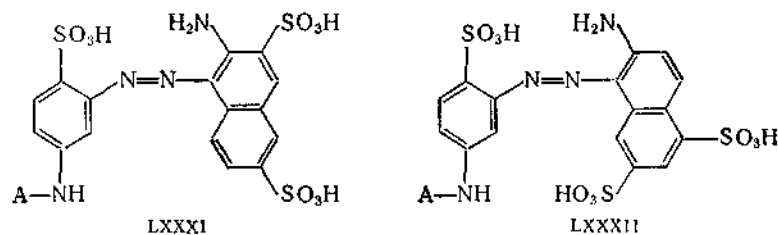


Более яркие зеленые красители можно получить при связывании аминоазосоединений с фталоцианином меди или его сульфокислотами.

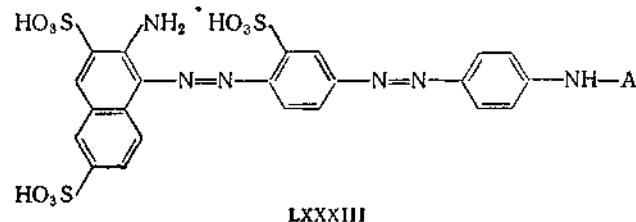
Примерами различных видов таких соединений являются красители LXXIX и LXXX [54]



Практическое применение для синтеза оранжевых красителей нашли также о-аминоазосоединения нафталинового ряда. В качестве азокомпонент применяют моно- и дисульфокислоты β-нафтиламина [55]



При применении аминоазосоединений нафталинового ряда в качестве диазосоставляющих получают красные красители [56]



### Методы получения

**Краситель XLVII [34].** Активная компонента — цианурхлорид. Растворяют при нагревании 18,5 г цианурхлорида в 50 г ацетона и вливают тонкой струей в смесь 300 г воды и 200 г льда. Осадок отфильтровывают и смешивают с 300 г льда и 200 г воды и к полученной суспензии добавляют нейтральный раствор моноазокрасителя, полученного из диазотированной 2-аминонафталин-4,8-дисульфокислоты и *m*-толуидина, в 1000 мл воды.

При проведении конденсации температура не должна превышать 0°C. Выделяющуюся кислоту нейтрализуют 1 н. раствором

едкого натра, поддерживая рН смеси между 5,5 и 6,5. После добавления 100 мл едкого натра проводят высаливание добавленным 10—15 г хлорида натрия на 100 мл реакционной смеси, осадок отфильтровывают и сушат в вакууме при 45 °С. Полученный сухой желтый порошок растворим в воде и окрашивает хлопок в желтый цвет из холодных или тепловатых содержащих соль ванн.

**Краситель LII [36].** Активная компонента — цианурхлорид.

Диазотированную 4-нитроанилин-3-сульфокислоту сочетают с 1-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислотой, полученное азосоединение обрабатывают аммиачным раствором сульфата меди и восстанавливают нитрогруппу железом и уксусной кислотой; полученное аминсоединение диазотируют и сочетают с *m*-аминоацетанилидом в присутствии уксусной кислоты.

3,3 г цианурхлорида растворяют в 35 г ацетона и полученный раствор вливают при перемешивании в смесь 100 г воды и 100 г льда. К образовавшейся суспензии цианурхлорида в течение 20 мин добавляют раствор 14,3 г тетранатриевой соли азосоединения в 300 г воды, поддерживая температуру реакционной смеси не выше 5 °С добавлением льда. Затем смесь перемешивают еще 1 ч и нейтрализуют 34 г 10%-го раствора соды до рН 6,8. Затем прибавляют 10 г диэтилметанилата натрия, 0,66 г бисульфата натрия и 50 г хлорида натрия, выпавший в осадок краситель отфильтровывают, промывают 200 г ацетона и сушат.

Полученный краситель содержит 1,81 атома связанного хлора на каждую молекулу моноазосоединения. Он окрашивает целлюлозные волокна в присутствии кислотоотнимающего агента в красновато-желтые тона, прочные к стирке и к свету.

**Краситель LIV [37].** Активная компонента — 4,5-дихлор-2-метилсульфонил-6-метилпиримидин.

Растворяют в 200 мл воды при 60 °С с добавлением раствора соды при рН 6 19 г 1,3-диаминобензол-4-сульфокислоты. К полученному раствору прибавляют при 60 °С 25 г 4,5-дихлор-2-метилсульфонил-6-метилпиримидина, поддерживая рН реакционной смеси около 5—6 постепенным приливанием 20%-го раствора соды. По окончании конденсации продукт реакции осаждают 60 г хлорида натрия и выделяют в виде бледно-желтой пасты, которую растворяют в 400 мл воды при 40 °С, обрабатывают небольшим количеством активного угля и кизельгура, фильтруют, охлаждают фильтрат до 10—15 °С добавлением льда и приливают азосоединение, полученное из 38,3 г 2-нафтиламин-4,6,8-трисульфокислоты и разбавленное 450 мл воды, и 140 мл 20%-го ацетата натрия. Азосочетание проходит быстро и полностью при рН 4 и через 15 мин выкристаллизовывается краситель LIV. Его отфильтровывают и сушат в вакууме. Получают оранжевый порошок, в воде образующий желтые растворы. Окрашивает хлопок в красновато-желтые тона.

**Краситель LXVII [45].** Активная компонента — аминохлортриазин.

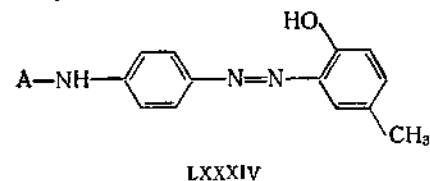
Диспергируют 19 г цианурхлорида в 300 г ледяной воды. К полученной тонкой дисперсии добавляют после нейтрализации содой раствор 72,1 г аминодисазокрасителя (полученного сочетанием диазотированной анилин-2,5-дисульфокислоты с 1-нафтиламин-6-сульфокислотой, диазотированием полученного аминозокрасителя и новым сочетанием с 1-нафтиламин-8-сульфокислотой) в 500 г воды. Смесь перемешивают 2 ч при 5—8 °С, поддерживая рН между 5 и 7 постепенным добавлением разбавленного раствора едкого натра. По окончании конденсации полученный раствор дихлортриазинового красителя смешивают с 50 г 10%-го водного аммиака и выдерживают 2—3 ч при 30—40 °С. Затем высаливают монохлортриазиновый краситель, фильтруют и высушивают. Он дает в воде красновато-коричневые растворы, окрашивает хлопок в высокопрочные красновато-коричневые тона.

**Краситель LXXVI [51].** Активная компонента — цианурхлорид.

Диспергируют 18,6 г цианурхлорида в 300 г льда и 200 г ледяной воды. К образовавшейся тонкой дисперсии добавляют раствор 59,1 г аминозокрасителя (полученного азосочетанием диазотированного 4-аминоазобензол-3,4-дисульфокислоты с 1-нафтиламин-6-сульфокислотой) в 500 г воды и проводят конденсацию в течение 1 ч при рН 7—9 и температуре около 10 °С. Затем прибавляют нейтральный раствор 48,9 г 1-амино-4-(2-аминофениламино)антрахинон-2,3-дисульфокислоты в 500 г воды и смесь перемешивают 48 ч при 40 °С и рН 6—8, затем осаждают краситель, фильтруют и сушат. Полученный краситель окрашивает целлюлозные волокна плюсованием в высокопрочный цвет хаки.

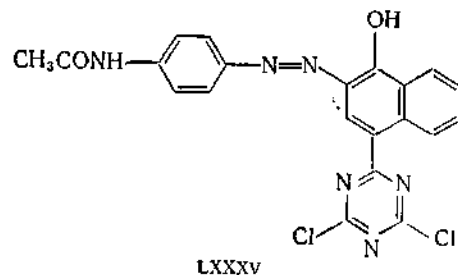
#### ПРОДУКТЫ АЗОСОЧЕТАНИЯ ФЕНОЛОВ И НАФТОЛОВ

Продукты азосочетания фенолов и нафтолов применяют (хотя и в довольно ограниченном количестве) для получения оранжевых, алых и красных активных красителей. При этом употребляют в основном *o*-гидроксиазосоединения. Продукты азосочетания *para*-замещенных фенолов пока нашли небольшое практическое применение в производстве красновато-желтых активных дисперсных красителей, например [57]:

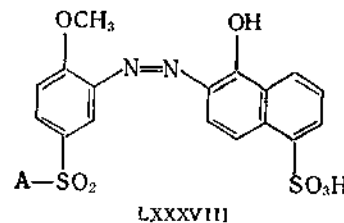
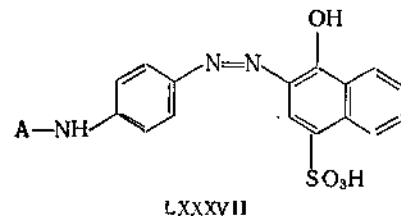
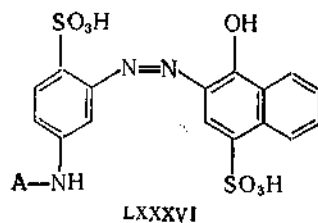


Красные активные красители синтезируют, применяя в качестве азосоединения, полученные из цианурхлорида

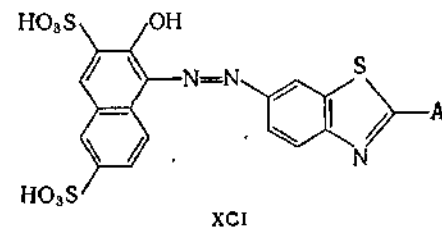
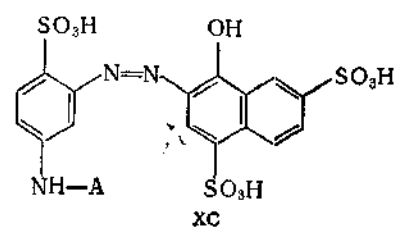
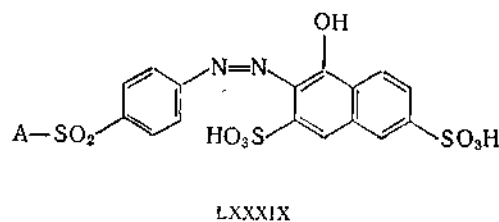
или трихлорпиримидина и  $\alpha$ -нафтола в присутствии хлорида алюминия, например [58]:



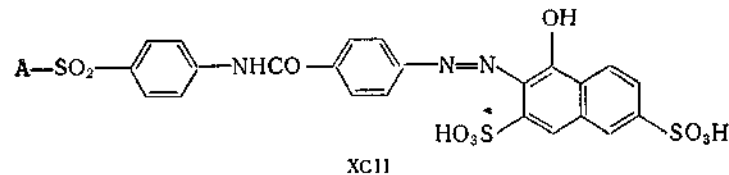
Если диазосоединения, вступающие в реакцию с этими азокомпонентами, содержат несколько сульфогрупп, то такие активные красители можно применять для крашения хлопка или регенерированной целлюлозы. Чаще всего красители этой группы синтезируют, используя в качестве азосоставляющей 1-нафтол-4- или 5-сульфокислоты [59]



Среди нафтолдисульфокислот наибольшее значение имеют 1-нафтол-3,6-, 4,6- и 4,7-дисульфокислоты, а также 2-нафтол-3,6- и 6,8-дисульфокислоты [60], например:



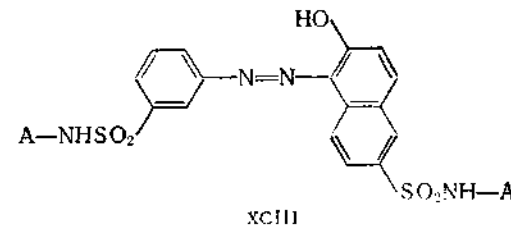
Примером систем с более длинной цепью могут служить красители, полученные азосочетанием с амидами аминокислоты



Они окрашивают большей частью в желтовато-красные тона, однако красители из 2-нафтол-8-сульфокислот дают оранжевые окраски [61].

Такие красители получают не только из связанных с активными группами диазокомпонент, но и сочетанием нафтолсульфокислот с диазосоединениями, содержащими пикро- или ацетиламиногруппы, которые затем переводят в свободные амины и конденсируют с активными компонентами.

Ниже приведен краситель с двумя активными группами (по одной в диазо- и в азокомпоненте), в котором связь с ними в обоих случаях осуществляется посредством сульфамидных групп [62]



### Методы получения

**Краситель LXXXIV [57].** Активная компонента — цианурхлорид.

Продукт азосочетания 15 г диазотированного 1-амино-4-ацетиламинобензола и 10,8 г *m*-крезола перемешивают с 250 мл 10%-го раствора едкого натра и нагревают до 90—95 °С в течение 1 ч для отщепления ацетильной группы. Полученный продукт отделяют и суспендируют в 200 мл воды, устанавливают рН 5—5,5 с помощью

уксусной кислоты и охлаждают до 5—10 °С добавлением льда. При этой температуре приливают суспензию — 18,4 г цианурхлорида в небольшом количестве ледяной воды. Выделяющуюся во время реакции соляную кислоту нейтрализуют раствором 8,4 г бикарбоната натрия в 30 мл воды. Конденсация заканчивается через 1 ч и полученный краситель фильтруют и высушивают. Он окрашивает в виде тонкой дисперсии полиамидные волокна, например нейлон или перлон, в желтый цвет.

Можно получить этот же краситель диазотированием продукта конденсации цианурхлорида и *п*-фенилендиамина и азосочетанием полученного диазосоединения с *п*-крезолом.

**Краситель ХС [60].** Активная компонента — трихлорпиримидин.

Растворяют 94 г 1,3-диаминобензол-4-сульфокислоты в 550 г воды при 45—55 °С в присутствии едкого натра. После добавления 92 г 2,4,6-трихлорпиримидина реакционную смесь перемешивают в течение 8 ч при 45—55 °С, поддерживая слабокислую реакцию добавлением по каплям разбавленного раствора соды. По окончании конденсации продолжают перемешивание еще несколько часов при комнатной температуре и отфильтровывают выкристаллизовавшийся продукт реакции, который может быть высушен в вакууме при 70—80 °С.

35,7 г полученного 1-амино-3-(дихлорпиримидиламино)-бензол-6-сульфоната натрия растворяют при легком нагревании в 1000 г воды в присутствии небольшого количества соды для создания слабощелочной среды. Затем добавляют раствор 7 г нитрита натрия в 30 г воды и смесь при перемешивании вливают в 30 г концентрированной соляной кислоты и 50 г льда. Температуру реакционной массы поддерживают не выше 5 °С прибавлением льда. Перемешивают в течение некоторого времени и удаляют избыток азотистой кислоты с помощью сульфаминовой кислоты.

Можно также диазотировать непосредственно 1-амино-3-(дихлорпиримидиламино)бензол-6-сульфокислоту при 15—20 °С. Суспензию соли диазония медленно при энергичном перемешивании вливают в охлажденную до 10 °С смесь 35 г нейтральной натриевой соли 1-нафтол-4,7-дисульфокислоты, 25 г бикарбоната натрия и 600 г воды.

Образуется оранжево-красный моноазокраситель, который по окончании сочетания высаливают хлоридом натрия и после короткой выдержки фильтруют, промывают раствором хлорида натрия и сушат в вакууме при 80 °С. После измельчения получают коричнево-красный порошок, растворимый в воде с оранжево-красным окрашиванием.

**Краситель ХС1 [60].** Активная диазокомпонента — 2-метилсульфонил-6-аминобензотиазол.

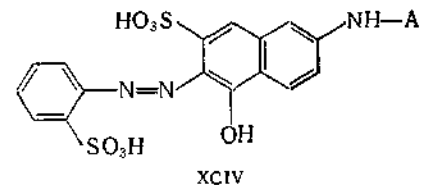
Вносят при перемешивании 13,2 г 2-метилсульфонил-6-аминобензотиазола в 100 мл ледяной воды и 16 мл концентрированной соляной кислоты; к полученной смеси добавляют раствор 4,1 г

нитрита натрия в 10 мл воды. После удаления избыточной азотистой кислоты желтый диазораствор вливают в смесь 17,6 г Р-кислоты, 10 г кальцинированной соды и 200 г ледяной воды. Азосочетание проходит быстро, краситель отсасывают и сушат при 50 °С. Получают красный порошок красителя ХС1 ( $A = SO_2CH_3$ ). Он окрашивает целлюлозу в красный цвет с хорошими прочностными показателями, особенно высока прочность к мокрым обработкам.

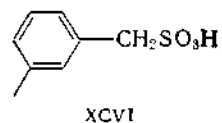
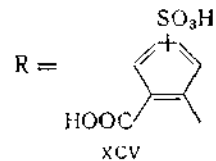
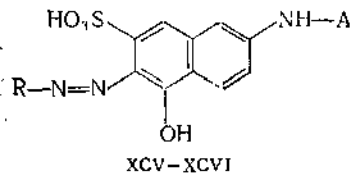
### ПРОДУКТЫ АЗОСОЧЕТАНИЯ АМИНОНАФТОЛОВ

Продукты азосочетания аминафтаолсульфокислот играют в производстве активных красителей наиболее важную роль. Они дают возможность получать широчайший ряд оттенков — от оранжевого до черного. Особенно красивы яркие красные тона, которые во многом способствовали успеху активных красителей. Такая многосторонность аминафтаолсульфокислот объясняется существованием большого количества изомеров и способности их вступать в реакции сочетания с образованием *о*-амино- или *о*-гидроксиазокрасителей. Ниже приводятся, главным образом, красители, имеющие практическое значение.

Первые активные триазиновые красители, появившиеся в продаже, также содержали продукт азосочетания с II-кислотой [63]

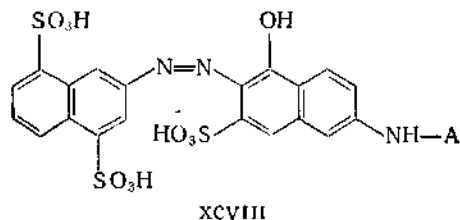
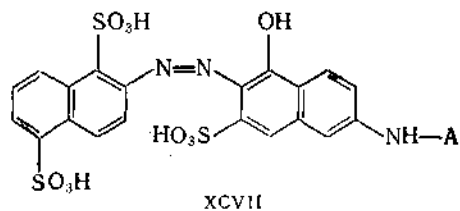


Они окрашивают хлопок в желтовато-оранжевые тона. Можно привести множество примеров красителей этого типа [64], при синтезе которых в качестве диазосоставляющих используются сульфоантрацилиновые кислоты (XCV) или *м*-толуидин- $\omega$ -сульфокислота (XCVI)



При применении в качестве диазокомпонента диазотированной 2-нафтиламин-1-сульфокислоты и ее производных, например 2-нафтиламин-1,5-дисульфокислоты, получают оранжевые и красновато-оранжевые красители [65] (XCVII).

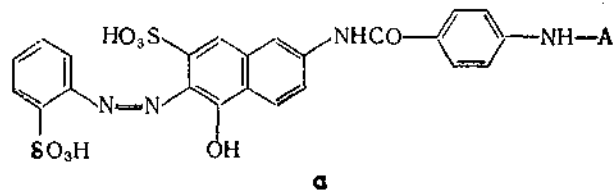
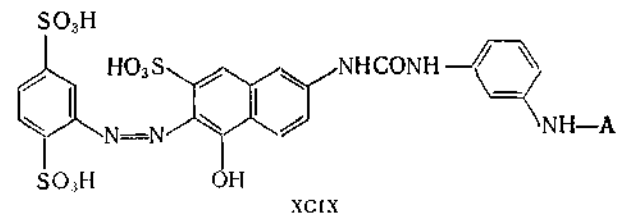
Если в диазокомпоненте отсутствует сульфогруппа в положении 1, то происходит заметный батохромный сдвиг и получаются желтовато-красные красители [66], например XCVII



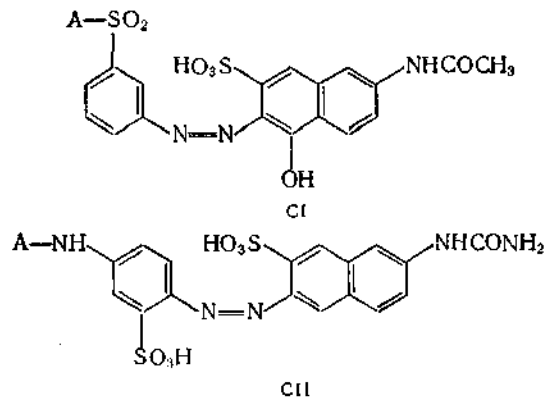
Однако в основном красители этого цвета получают из диазосоединений бензольного ряда, содержащих в *para*-положении электронодонорные заместители [67], например 4-метоксианилин-2-сульфокислоту или 1-амино-(4-ацетиламино)бензол-2-сульфокислоту, при сочетании их с И-кислотой.

Для повышения растворимости применяют в качестве азокомпоненты 2-амино-5-нафтол-1,7-дисульфокислоту или в качестве диазокомпоненты 1-амино-4-метоксибензол-2,5-дисульфокислоту [68].

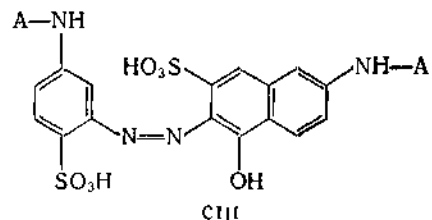
Для получения красителей с более высоким сродством к хлопку, крашение которыми можно было бы вести из ванны с большим модулем, активная группа и краситель должны быть разделены амидной группой или остатком мочевины [69]



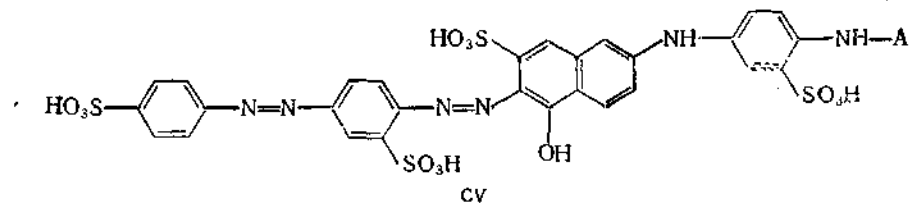
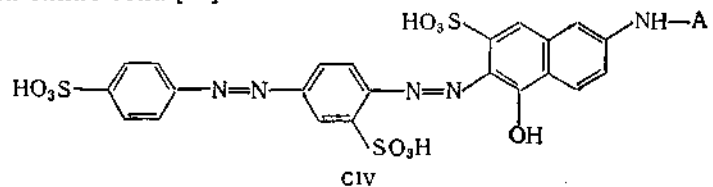
Кроме красителей, у которых связь с активной группой осуществляется через аминогруппу И-кислоты, описаны соединения, полученные сочетанием N-ацилированной И-кислоты с диазосоединениями, содержащими активные группы [70]



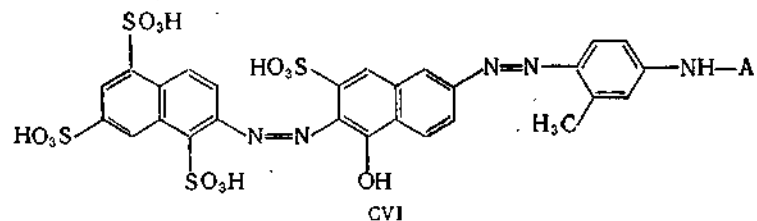
Если активные группы применяют в качестве ацилирующих агентов, то получаются «бифункциональные» красители, имеющие более высокий выход на волокне [71]



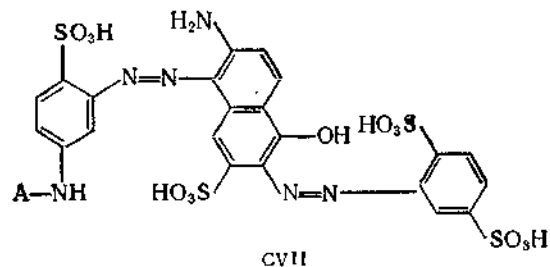
Дисазокрасители, содержащие И-кислоту в качестве средней или концевой компоненты, дают преимущественно синевато-красные или синие тона [72]



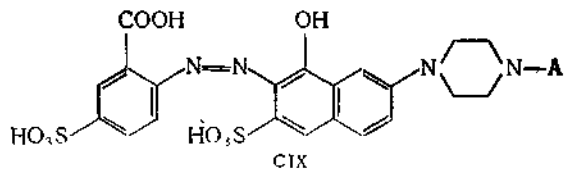
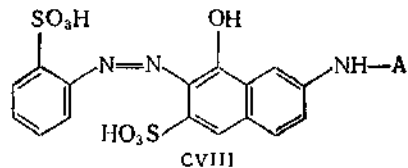
Если 2-амино-6-арилазосоединения, полученные сочетанием в положение 6, продиазотировать и снова сочетать с производными анилина, то получают красители темно-красного цвета [73]



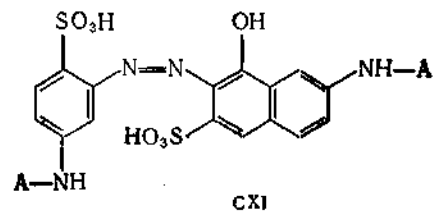
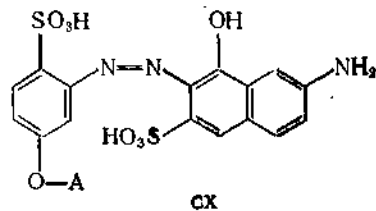
Такие же тона дают *o*-амино-*o*-гидроксидисазокрасители, полученные двойным азосочетанием [74]



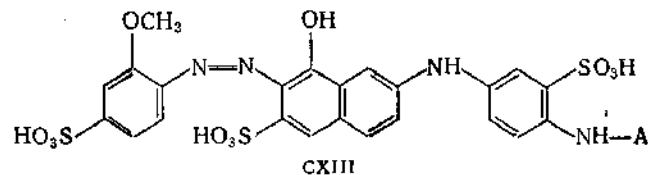
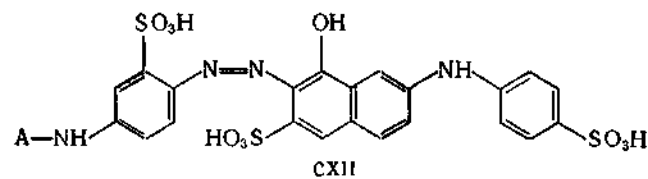
*o*-Гидроксиазопроизводные Гамма-кислоты имеют меньшее практическое значение, чем производные И-кислоты [75]



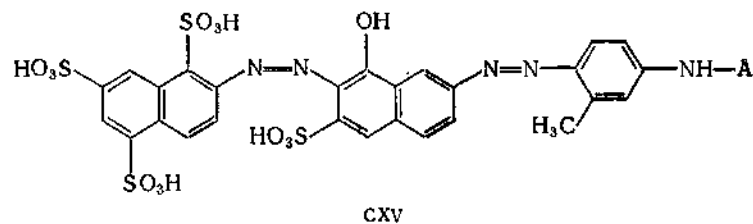
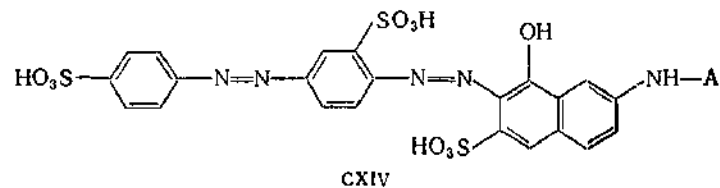
так же, как и красители этой группы с активной группой в диазо-компоненте, и бифункциональные красители [76]



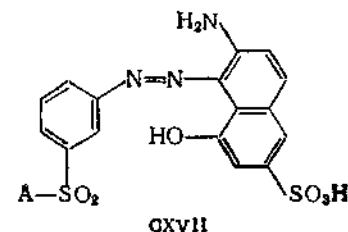
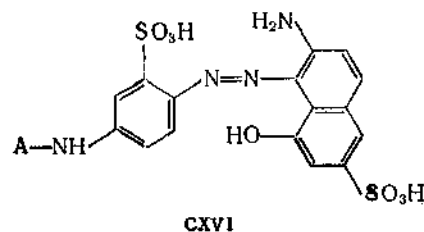
Значительно чаще применяют продукты азосочетания 2-арил-амино-8-нафтол-6-сульфокислоты для получения ярких коричневых тонов [77]



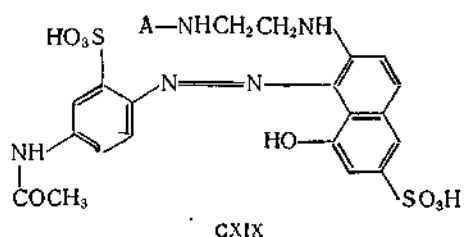
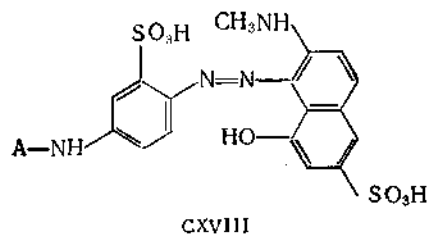
Можно также упомянуть дисазокрасители, дающие яркие красные окраски [78]



Практическое применение для крашения синтетических и натуральных полиамидов находят *o*-аминоазосоединения из Гамма-кислоты [79]



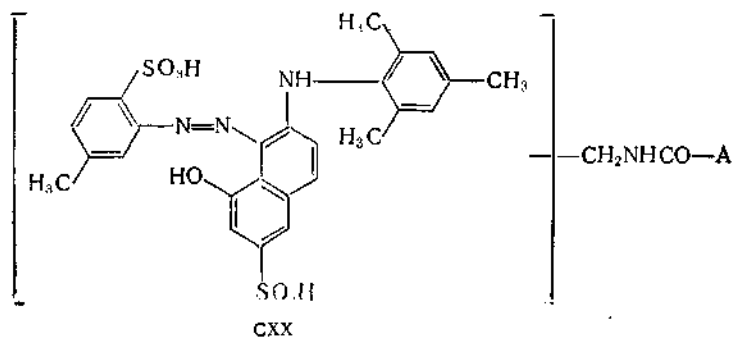
Часто применяют также производные Гамма-кислоты с замещенными аминогруппами [80], например



Применение в качестве диазокомпонент производных нитроанилина, например 4-нитроанилин-2-сульфокислоты, приводит к синим активным красителям [81].

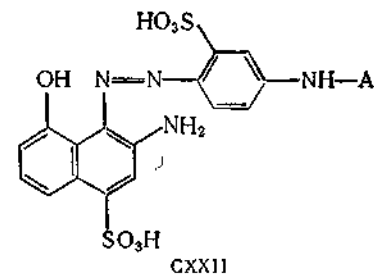
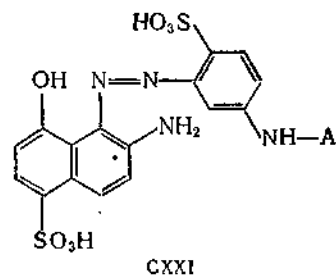
Присоединение активной группы можно проводить конденсацией активных систем, содержащих метилолкарбамидные группы, с азосоединениями в серной кислоте.

Во многих случаях в литературе отсутствует точная информация о том, каким образом активная группа соединяется с красителем [82]



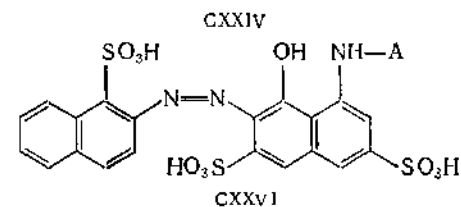
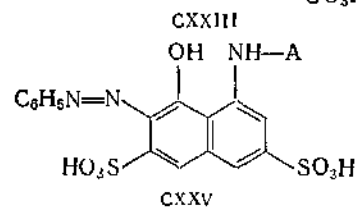
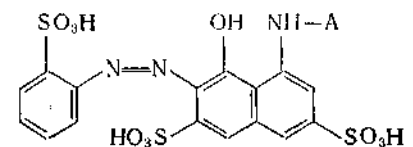
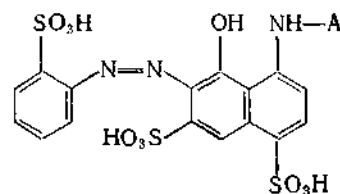
Кроме многочисленных изомеров и производных 2-амино-6-нафтолсульфокислот следует упомянуть о красителях из 4- и 5-наф-

толсульфокислот [83]



а также о продуктах азосочетания 2-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислот [84].

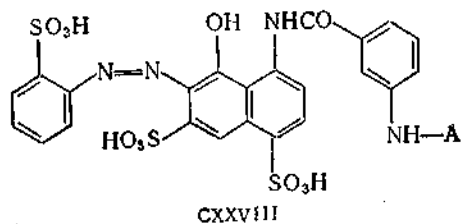
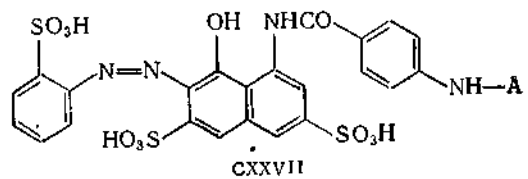
Основу наиболее распространенных ярко-красных активных красителей составляют продукты азосочетания 1-амино-8-нафтолдисульфокислот, причем чаще всего применяют 1-амино-8-нафтол-3,6- и 4,6-дисульфокислоты. Красители из 1-амино-8-нафтол-4,6-дисульфокислоты дают преимущественно более яркие желтоватые окраски, чем соответствующие производные 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоты [85]



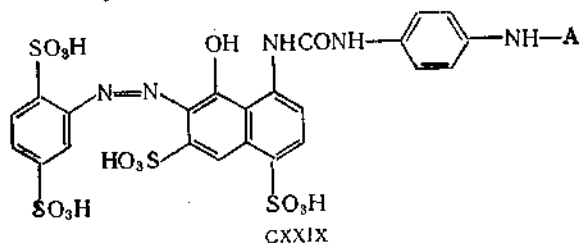
Если в качестве диазокомпоненты применяют 2-нафтиламин-1-сульфокислоту, то получают красители особенно прочные к свету и хлору [86]. Синтез этих красителей обычно осуществляют азосочетанием солей диазония с 1-амино-8-нафтолдисульфокислотами, содержащими активную компоненту в аминогруппе, но его можно также проводить, вводя активную группу в уже полученное аминазосоединение. В некоторых случаях необходимо, чтобы активная группа не была бы связана непосредственно с красителем, например для получения более ярких оттенков или для модификации активности, что можно осуществить с помощью мостиковых связей. В этих случаях большей частью применяют аминобензоиламинсоединения, получаемые ацелированием аминогрупп



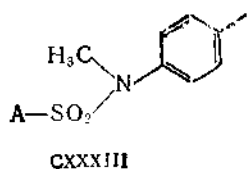
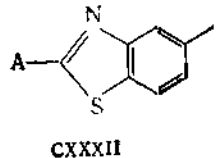
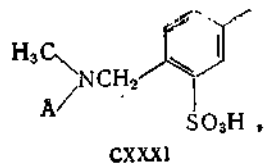
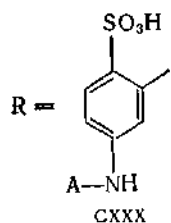
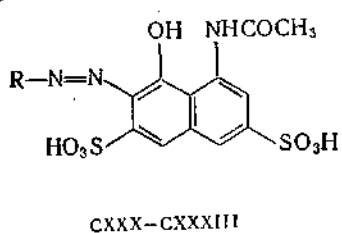
с помощью *m*- или *p*-нитробензоилхлоридов и последующим восстановлением нитрогруппы, как показано на примерах красителей СХХVII и СХХVIII [87]



Связь может осуществляться и через остаток мочевины [88]:

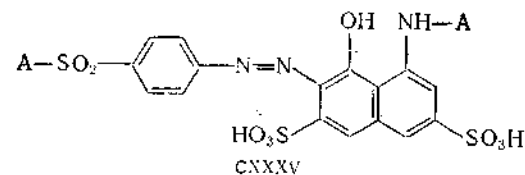
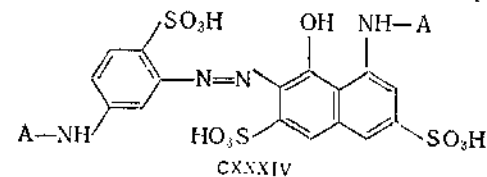


Кроме того, яркие красные красители такого типа получают азосочетанием диазосоединений, содержащих активные группы, с *N*-ацилированной Аш-кислотой [89]

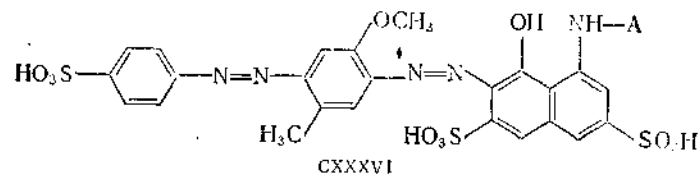


Если в качестве диазокомпоненты здесь применяют конденсированные ароматические гетероциклические соединения, то цвет красителя становится синевато-красным.

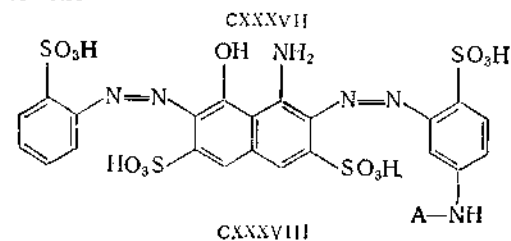
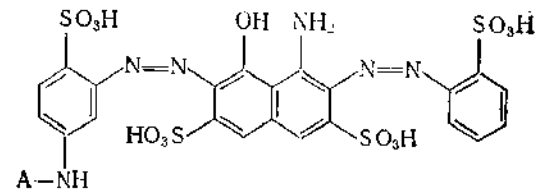
Красители, содержащие активные группы и в диазо- и в азо-компонентах, реагируют с волокном с очень высокими выходами. Активные группы могут быть одинаковыми или разными [91]



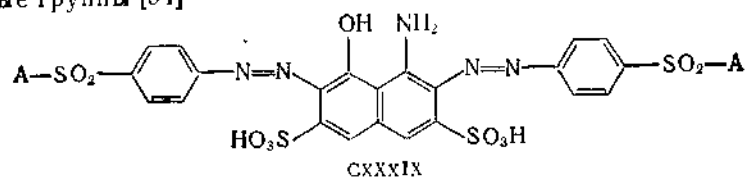
Аш-кислота в качестве концевой компоненты в дисазокрасителях дает фиолетовые или синие тона [92]:



Однако эти красители еще не нашли практического применения. С другой стороны, Аш-кислота в качестве средней компоненты приводит к активным черным дисазокрасителям, которые получили широкое распространение [93]



Заслуживают также внимания красители, полученные сочетанием Аш-кислоты с двумя diaзосоединениями, содержащими активные группы [94]



### Методы получения

**Краситель XCIV [63].** Активная компонента — цианурхлорид. Раствор 18,5 г цианурхлорида в 100 г ацетона вливают при перемешивании в смесь 400 г воды и 400 г дробленого льда и добавляют 2 г 2 н. соляной кислоты. К полученной суспензии через 40 мин при температуре не выше 5 °С приливают раствор 26,1 г натриевой соли И-кислоты в 480 г воды, к которому добавлена сода до слабощелочной реакции на бриллиантовый желтый. Смесь перемешивают при 5 °С в течение часа, прибавляют 6 г 2 н. раствора соды и продолжают перемешивание при той же температуре еще 20 мин. Затем в течение 5 мин при 0—5 °С приливают суспензию diaзосоединения (полученную diaзотированием 16,45 г анилин-2-сульфокислоты в 200 г воды и 18 г соляной кислоты с плотностью 1,18 при 0—2 °С 6,55 г нитрита натрия). Затем в течение 40 мин добавляют 40 г кристаллического ацетата натрия и перемешивают реакционную массу при 0—4 °С 90 мин, после чего снова в течение 90 мин постепенно вносят безводную соду в таком количестве, чтобы реакция среды стала слабощелочной на лакмус. Затем прибавляют хлорид натрия из расчета 200 г на 1 л и перемешивают 30 мин, поддерживая температуру между 0 и 4 °С. Смесь фильтруют, осадок на фильтре промывают 20%-м раствором, затем ацетоном и сушат при 20—45 °С. Получают красовато-коричневый порошок, растворимый в воде с оранжевым окрашиванием и в концентрированной серной кислоте — с синевато-красным.

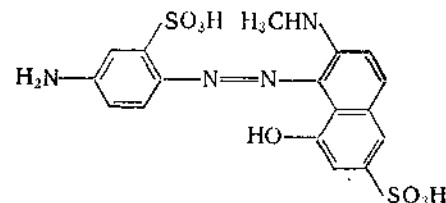
**Краситель CXVII [79].** Активная группа — β-сульфоэтилсульфонильный остаток.

Вносят 562 г сульфокси-β-аминофенил-β-гидроксипропилсульфона в 2000 г воды и затем нейтрализуют кислый эфир медленным прибавлением 206 г 33%-го раствора едкого кали и 206 г воды, поддерживая температуру между 0 и 5 °С добавлением до 1000 г льда. Доводят pH до 6,8—7,2 бикарбонатом натрия и фильтруют. Фильтрат смешивают с 600 г концентрированной соляной кислоты, охлаждают до 5—8 °С добавлением около 2000 г льда и добавляют при этой температуре в течение 90 мин 400 мл 5 н. раствора нитрита натрия. Перемешивают 1 ч и разлагают избыток азотной

кислоты небольшим количеством сульфаминовой кислоты. Соль diaзония добавляют к суспензии азосоединения (полученной осаждением раствора 478 г Гамма-кислоты в 3000 г воды и 242 г 33%-го едкого кали смесью 294 г концентрированной соляной кислоты и 1300 г воды). Доводят pH реакционной массы до 1,0 с помощью небольшого количества ацетата натрия, а температуру поддерживают около 16 °С. Затем перемешивают 16 ч, медленно доводя до 25 °С. Выделяющаяся во время азосочетания минеральная кислота снижает pH до 0,6—0,7, добавлением ацетата натрия его снова поднимают до 1,0, затем перемешивают раствор еще 2 ч при 25 °С и устанавливают pH 3,7—3,8 с помощью ацетата натрия. Краситель осаждают хлоридом калия, отсасывают, сушат и измельчают. Выход: 1708 г коричнево-красного порошка, содержащего 2,95% азота. Он окрашивает шерсть из кислой или нейтральной ванны в чистые красные тона, отличающиеся высокими прочностными показателями, в особенности высокой прочностью к свету, стирке, поту и валянию.

**Краситель CXVIII [80].** Активная компонента — дибромпропионилхлорид.

Раствор 90 г красителя



в 1000 мл воды нейтрализуют содой и добавляют 20 г бикарбоната натрия и затем при энергичном перемешивании в течение часа 56 г α,β-дибромпропионилхлорида при 5—10 °С.

По окончании ацилирования доводят pH до 12 30%-м раствором едкого натра при температуре не выше 15 °С. После 30-минутного перемешивания проводят нейтрализацию 30%-й соляной кислотой и высаливают краситель хлоридом натрия. После фильтрования насту красителя промывают 15%-м хлоридом натрия и сушат в вакууме при 70—80 °С. Полученный синевато-красный порошок растворим в воде и окрашивает шерсть в синевато-красный цвет.

**Краситель CXX [82].** Активная группа — хлорацетильный остаток.

Растворяют при перемешивании 54,1 г красного красителя (полученного азосочетанием diaзотированной 1-амино-3-метил-2-бензолсульфокислоты с 2-(2',4',6'-триметилфениламино) 8-нафтол-6-сульфокислотой в кислой среде) в 300 г 96%-й серной кислоты при 15—20 °С. После охлаждения до 0—5 °С добавляют по частям 25 г N-гидрокси-метилхлорацетамида и температуру поднимают до

20°C в течение часа. Реакционную массу смешивают с 1200 г льда и перемешивают до достижения 10°C. Выпавший краситель отфильтровывают, растворяют в 200 г воды и переосаждают 400 г поваренной соли. После фильтрования, промывки 20%-м раствором поваренной соли и сушки в вакууме при комнатной температуре над серной кислотой или при 35—40°C без сиккатива получают краситель, окрашивающий шерсть и нейлон в красный цвет, устойчивый к свету и мокрым обработкам.

**Краситель СХХIV [85].** Активная компонента — цианурхлорид.

Раствор 18,5 г цианурхлорида в 100 г ацетона перемешивают со смесью 300 г воды и 300 г дробленого льда и добавляют 2 г 2 н. соляной кислоты. К полученной суспензии цианурхлорида в течение 1 ч приливают раствор 36,3 г динатриевой соли Аш-кислоты в 160 г воды, слабощелочной по бриллиантовому желтому за счет добавления небольшого количества соды. Температуру во время реакции поддерживают не выше 5°C. Смесь перемешивают до тех пор, пока в ней не останется не вступившей в реакцию Аш-кислоты.

Суспензию 16,45 г анилин-2-сульфо кислоты в 200 г воды и 22 г конц. соляной кислоты диазотируют 6,55 г нитрита натрия при 0—2°C. Полученную суспензию добавляют к реакционной массе в течение 5 мин при 0—5°C. Затем 10 мин присыпают 50 г кристаллического ацетата натрия и перемешивают в течение 20 ч при 0—4°C, после чего прибавляют безводную соду до слабощелочной реакции на лакмус и хлорид натрия из расчета 200 г на 1 л. Смесь перемешивают 30 мин и фильтруют. Осадок на фильтре промывают 20%-м раствором хлорида натрия и сушат при 20—45°C. Получают синевато-красный порошок, растворимый в воде с желтовато-красным окрашиванием и в концентрированной серной кислоте — с красно-фиолетовым. Окрашивает целлюлозные волокна с последующей обработкой связывающим кислоту агентом в желтовато-красный цвет с очень высокой прочностью к многократным мокрым обработкам и хорошей светопрочностью.

**Краситель СХХVII [93].** Активная компонента — 2-метилсульфонил-4,5-дихлор-6-метилпиримидин.

0,1 моль продукта\*, полученного из 19 г 1,3-фенилендиамина-4-сульфо кислоты и 24 г 2-метилсульфонил-4,5-дихлор-6-метилпиримидина, растворяют в 700 мл холодной воды и 28 мл соляной кислоты и диазотируют 25 мл 30%-го раствора нитрита натрия. Полученное азосоединение добавляют к свежеприготовленной суспензии Аш-кислоты (0,1 моль в смеси 800 мл воды и 20 мл концентрированной соляной кислоты), тщательно перемешивают и затем к реакционной смеси в течение 15 мин приливают 150 мл 20%-го раствора ацетата натрия и перемешивают в течение 4 ч при pH 2—3. По окончании азосочетания раствор моноазосоеди-

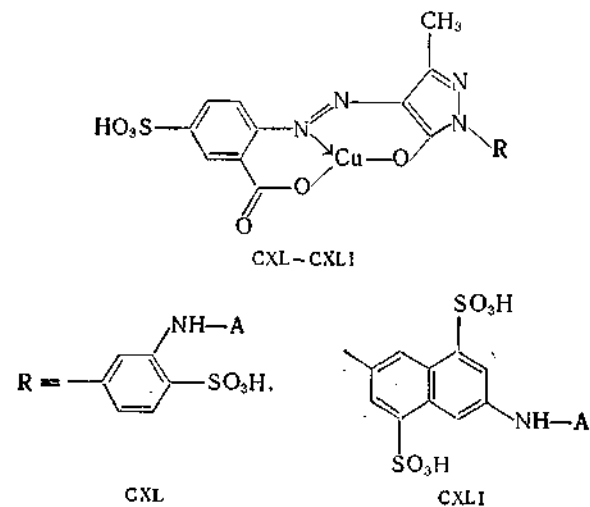
нения смешивают с суспензией диазония (0,1 моль анилин-2-сульфо кислоты, 200 мл 20%-го раствора ацетата натрия) и перемешивают в течение 12 ч. Затем высаливают краситель 500 г хлорида натрия и 350 г хлорида калия, фильтруют и сушат в вакууме при 60°C. Он дает в воде синевато-серое окрашивание. Красит хлопок в синевато-серые тона.

## МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ КРАСИТЕЛИ

Для получения светопрочных активных красителей желтых, рубиновых, синих, коричневых, оливковых и черных тонов применяют большей частью металлические комплексы *o,o'*-дизамещенных азосоединений. Для синтеза активных красителей употребляют не только медные комплексы, используемые, главным образом, в прямых красителях для хлопка, но и хромовые и кобальтовые, которые до сих пор применяли почти исключительно для крашения шерсти. Эти красители, обладающие небольшой субстантивностью, часто используют в текстильной печати и для непрерывных способов крашения, а планарные медные комплексы пригодны также для крашения из ванн с большим модулем.

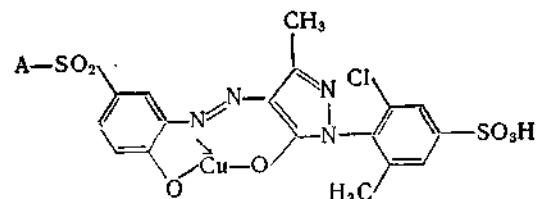
### Комплексы меди

Медные комплексы азокрасителей пиразолонового ряда дают желтые и коричневые окраски, желтые тона получают обычно с помощью продуктов азосочетания антралиновой кислоты [95]



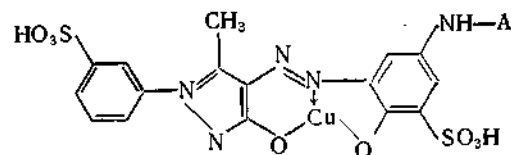
\* Получен по спецификации № 356 бельг. пат. 673572. \*

или из аминофенолсульфонов [96]

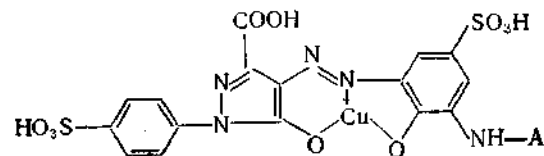


CXLII

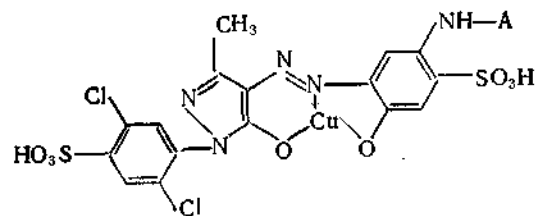
Производные диаминофенола в качестве диазосоставляющих обычно дают коричневые тона, например [97]:



CXLIII



CXLIV

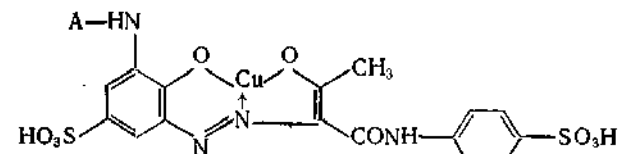


CXLV

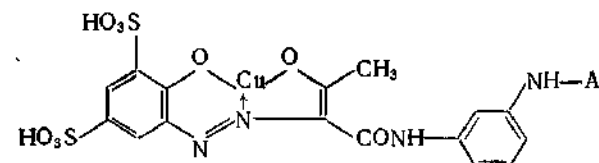
Эти красители синтезируют, в основном, конденсацией металлических комплексов аминазосоединений с активными компонентами, причем первичные аминогруппы получают либо за счет гидролиза ациламиносоединений, либо восстановлением красителей, содержащих нитрогруппы. Описано также и применение *o*-гидроксиазосоединений, связанных с активными группами [98].

Медные комплексы, полученные из продуктов азосочетания арилидов ацетоуксусных кислот, пока не приобрели практического значения.

В патентной литературе описаны следующие красители [99]:

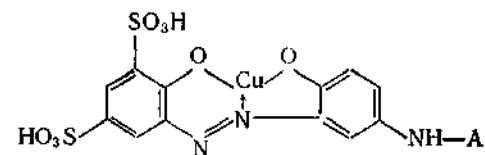


CXLVI

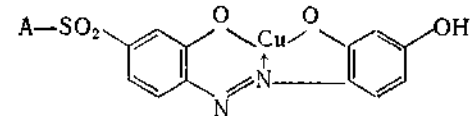


CXLVII

Практическое значение медных комплексов производных *o,o'*-дигидроксиазобензола также не очень велико. Эти красители обычно дают окраски от фиолетового до коричневого цветов [100]:

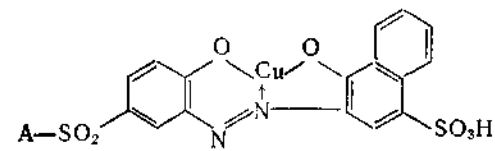


CXLVIII

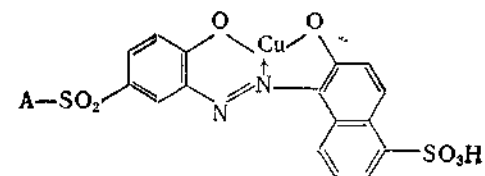


CXLIX

Более широкое применение находят красные и фиолетовые красители из 1- или 2-нафтолсульфокислот [101]



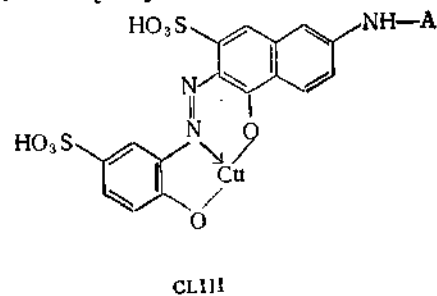
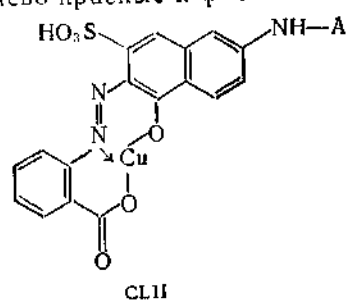
CL



CLI

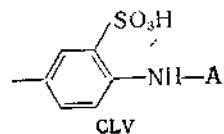
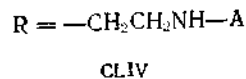
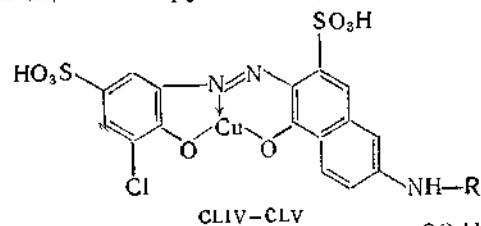
Их получают сочетанием содержащих активные группы диазосоединений с соответствующими азокомпонентами и последующим образованием медного комплекса. Наиболее распространены медные комплексы активных азокрасителей, которые получают из аминонафтолсульфокислот.

Диазосоединения бензольного ряда с И-кислотой дают оранжево-красные и фиолетовые красители [102]

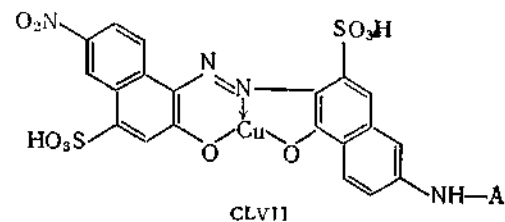
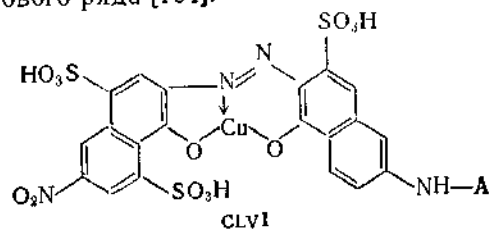


Их синтезируют конденсацией металлических комплексов аминазокрасителей с активными компонентами.

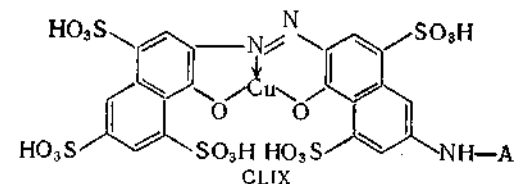
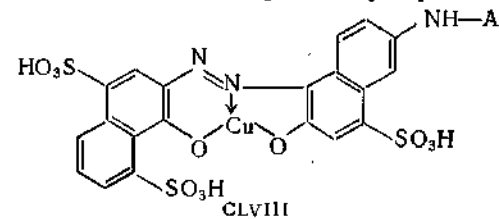
Кроме красителей, у которых активная компонента непосредственно связана с аминогруппой, практическое значение приобрели и такие соединения, у которых активная и аминогруппа соединяются с помощью мостика. Мостиками могут служить алкильные, арильные и ацильные группы, например [103]:



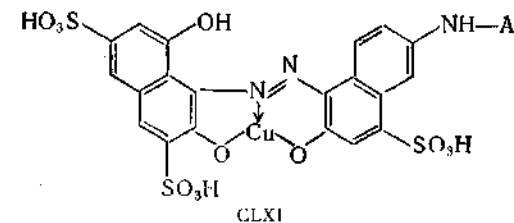
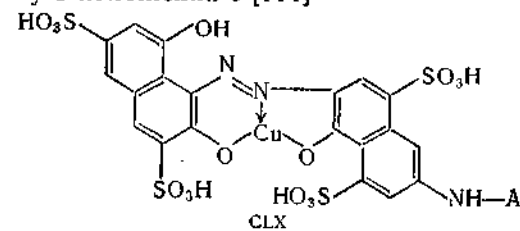
Более глубокие синие тона дают медные комплексы азокрасителей нафталинового ряда [104]:



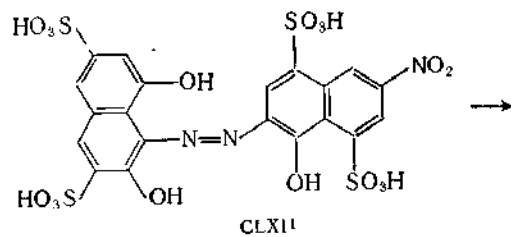
Синие активные красители получают также из 2-амино-5-нафтол-1,7-дисульфокислоты [105], 2-амино-8-нафтол-6-сульфокислоты [106], 2-амино-8-нафтолсульфокислоты [107], 1-амино-5-нафтол-7-сульфокислоты [108], из 2-амино-3-нафтол-7- или 6-сульфокислоты или 6,8-дисульфокислоты [109], а также из 2-амино-5-нафтол-4,8-дисульфокислоты и 2-амино-6-нафтол-8-сульфокислоты [110]



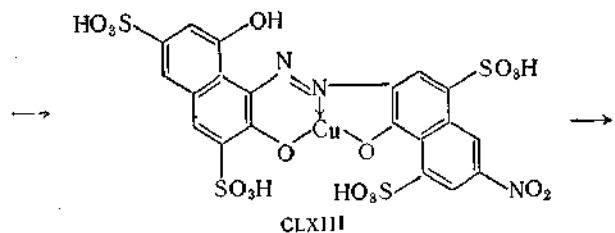
Особенно яркие зеленовато-синие красители получают в тех случаях, когда медный комплекс 1-азонафталина содержит гидроксильную группу в положении 8 [111]



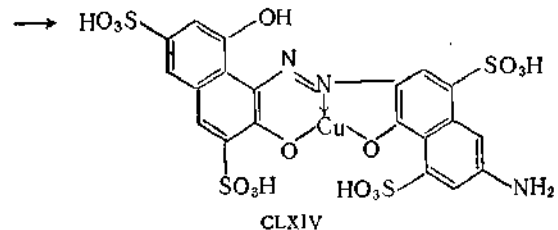
Эти красители можно синтезировать не только азосочетанием диазосоединений нафталинового ряда с аминафтаолсульфокислотами, превращением в медный комплекс и, наконец, конденсацией с активной группой, но и азосочетанием нитродиазонафталинов с нафтолсульфокислотами, переводом в медный комплекс, восстановлением нитрогруппы и конденсацией с активной компонентой [111]



CLXI

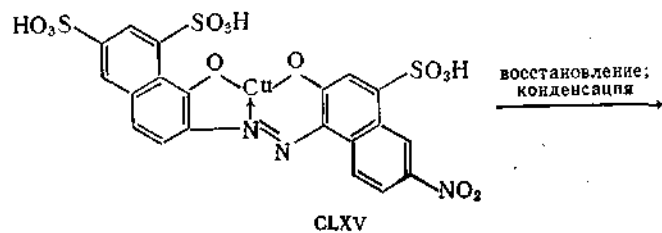


CLXIII

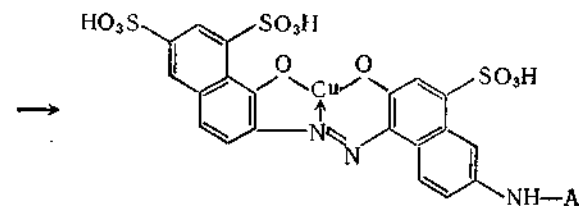


CLXIV

Такой процесс принят почти исключительно для получения красителей из 6-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты. Можно также применять 1-диазо-6-нитро-2-нафтол-4-сульфокислоту в качестве диазокомпоненты [112]

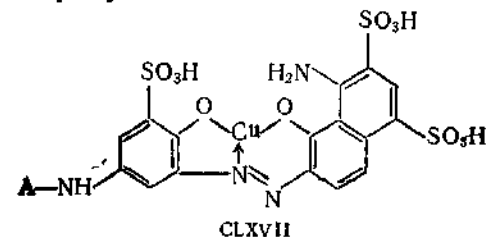


CLXV

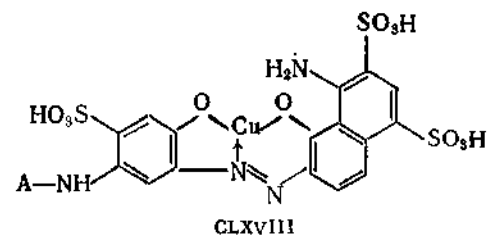


CLXVI

Особое положение в синтезе ярких синих красителей занимает 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислота (Чикаго-кислота) [112]. При сочетании с диазосоединениями бензольного ряда она дает красновато-синие тона [113]

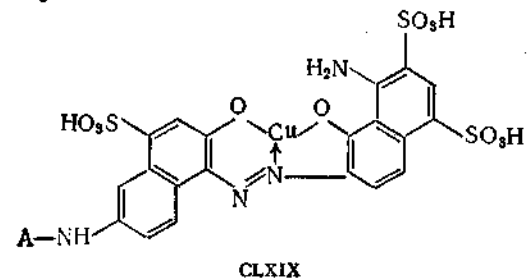


CLXVII



CLXVIII

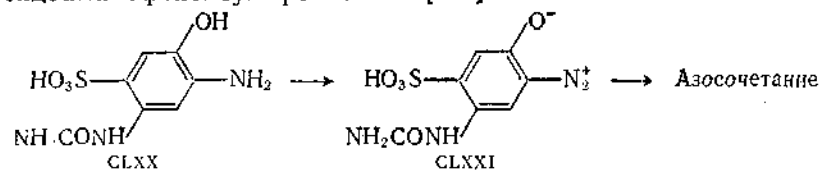
а диазокомпоненты нафталинового ряда приводят к зеленоватым красителям [112]:



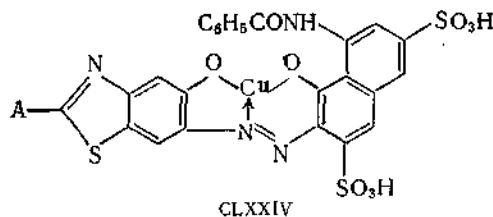
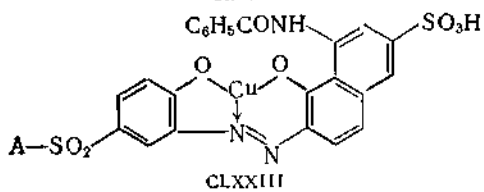
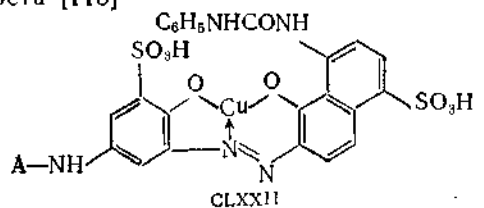
CLXIX

При восстановлении медных комплексов нитроаминозосоединений часто встречаются с различными трудностями. Поэтому в некоторых случаях в качестве диазосоставляющей применяют

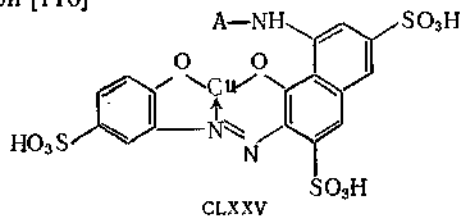
уреидоаминофенолсульфонокислоты [114]



Применение медных комплексов Аш- и К-кислот, как и всех производных 1-амино-8-нафтола, приводит к красителям чистых синих оттенков. При синтезе активную группу можно вводить и в диазо- и в азосоставляющую. Известны также бифункциональные красители этого типа. Если активная группа связана с диазокомпонентой бензольного ряда, то получают красители синевато-фиолетового цвета [115]

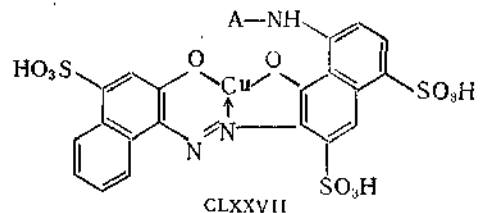
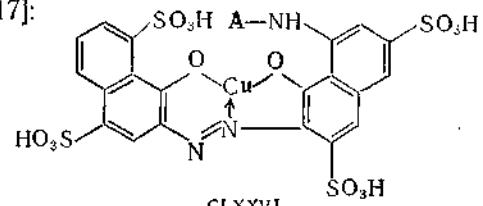


Такие же красители получают, если активная группа связана с азокомпонентой [116]



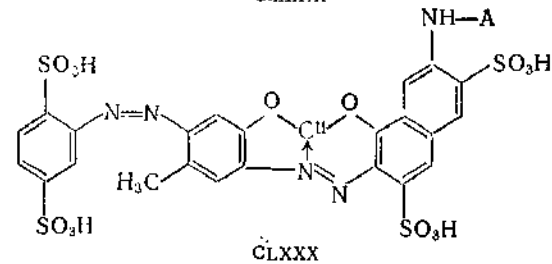
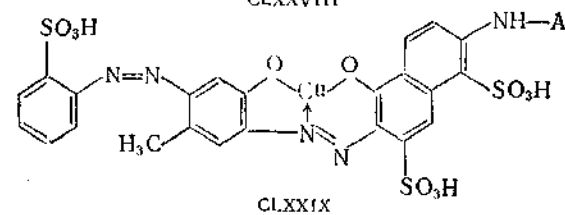
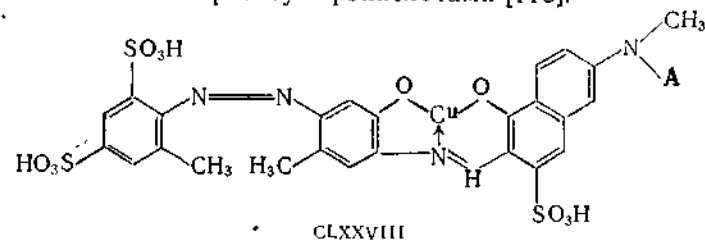
Но наибольшее практическое применение для получения темно-синих активных красителей имеют медные комплексы азонфтали-

нового ряда [117]:

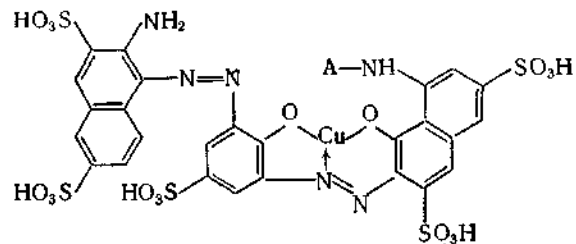


Медные комплексы активных дисазокрасителей. Медные комплексы дисазокрасителей применяются для синтеза темно-синих, серых и коричневых активных красителей. Среди большого числа возможных комбинаций наиболее известны следующие.

Продукты азосочетания производных диазотированного аминоазобензола с аминафтолсульфонокислотами [118]:

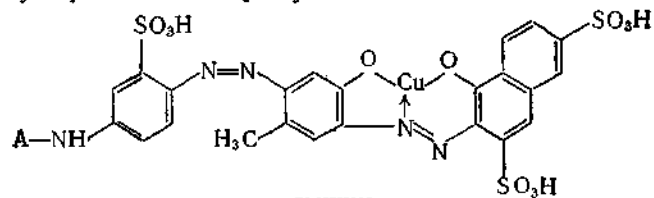


Эти красители обычно синтезируют конденсацией медного комплекса аминоквадрасоединения с активной компонентой. Можно проводить синтез в другой последовательности, например употреблять обработку медными солями, сопряженную с окислением. Аналогичный диазокраситель, содержащий азогруппы в *мета*-положении друг к другу в средней компоненте, можно получить бисдиазотированием 2,6-диаминофенол-4-сульфокислоты и сочетанием с азокомпонентами, из которых, по крайней мере, одна содержит активную группу [119]

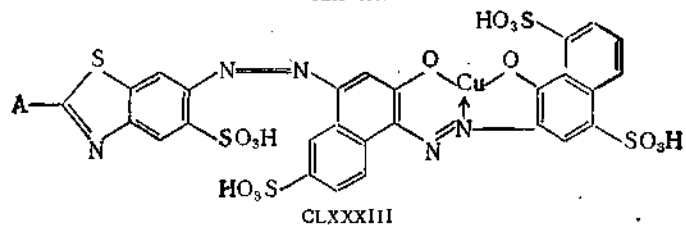


CLXXXI

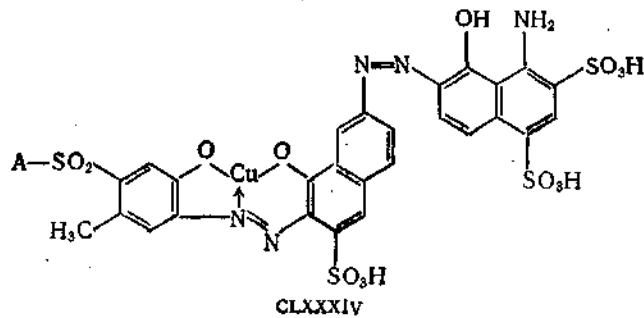
Продукты азосочетания диазотированных аминоквадрасоединений с нафтолсульфокислотами [120]



CLXXXII

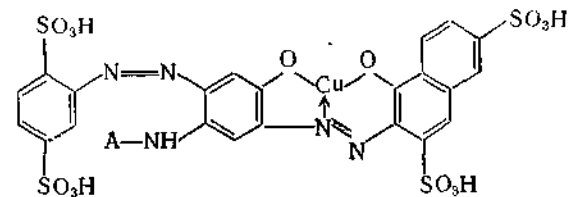


CLXXXIII



CLXXXIV

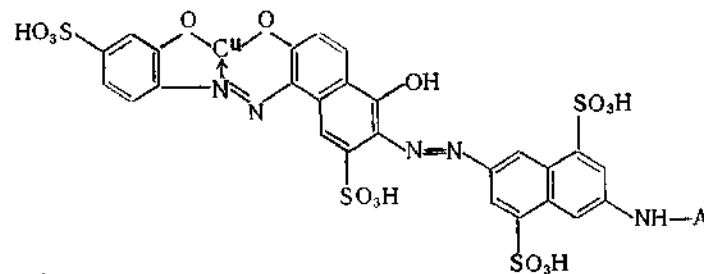
Активная группа может быть связана и со средней компонентой [121]



CLXXXV

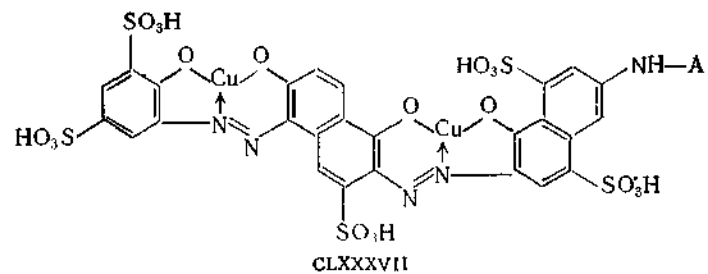
Эти красители являются, кроме того, исходными продуктами для синтеза красителей, содержащих комплексы Ni, Co и Cr.

Продукты азосочетания диазотированных аминов, содержащих активные группы, с медными комплексами, содержащими гидроксильные группы [122]

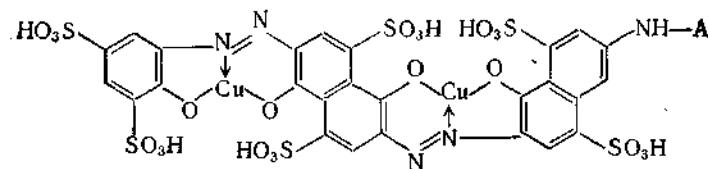


CLXXXVI

Дисазокрасители, каждая азогруппа которых участвует в создании медного комплекса [123]



CLXXXVII

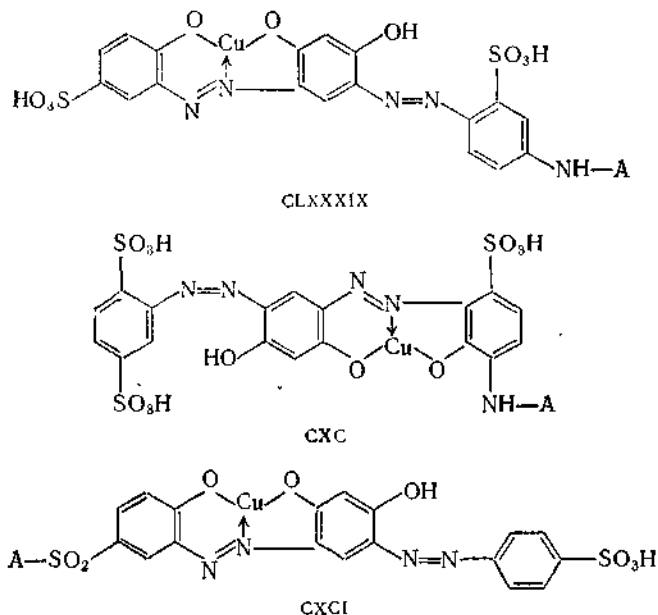


CLXXXVIII



Последние два красителя окрашивают в синевато-серые и зеленовато-серые тона.

Для получения коричневых активных красителей применяют медные комплексы азосоединений резорцина [124]



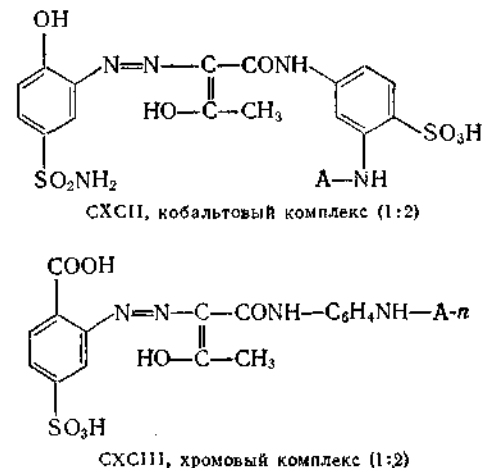
Эти красители предпочтительнее получать сочетанием медных комплексов гидросимоназосоединений с соответствующими диазокомпонентами.

### Хромовые и кобальтовые комплексы

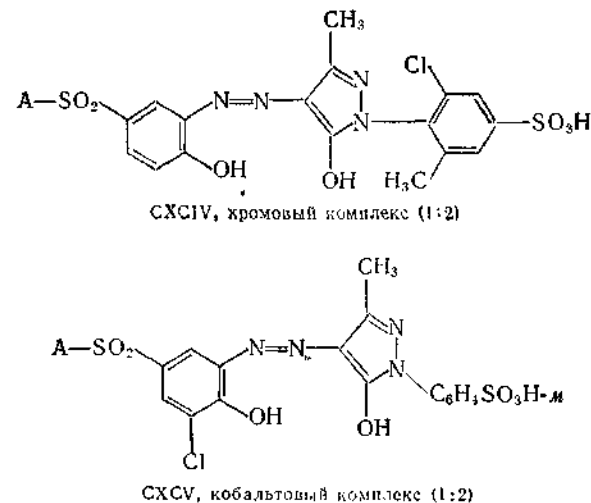
Активные красители — хромовые и кобальтовые комплексы дают более темные тона, чем медные комплексы. Их применяют преимущественно для получения коричневых, серых и черных тонов. Синтез таких активных красителей, в отличие от медьсодержащих, проводят, исходя из металлических комплексов аминноазосоединений, которые потом конденсируют с активной группой, так как такая последовательность способствует созданию более благоприятных условий реакции образования металлических комплексов. Среди принятых в промышленности красителей, главным образом, представлены симметричные хромовые и кобальтовые комплексы 1:2, но описано и множество красителей с несимметричными комплексами. Это облегчает образование «внутримоле-

кулярных смесей» красителей и адаптацию активной группы и компоненты красителя друг к другу.

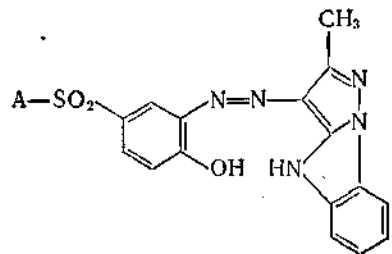
Желтые красители, содержащие хром или кобальт, могут быть получены из продуктов азосочетания арилов ацетоуксусной кислоты [125]:



Эти соединения часто имеют недостаточно высокую красящую силу. В результате азосочетания с производными пиразола получают красители от оранжевого до коричневого цветов [126]

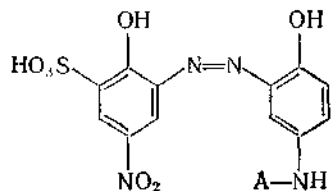


Превращение аминопиразола в трициклическую систему приводит к красновато-коричневым тонам [127]

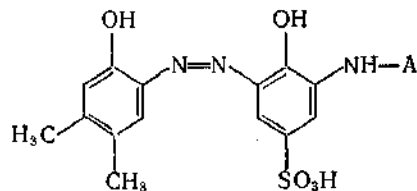


CXCVI, кобальтовый комплекс (1:2)

Из хромовых и кобальтовых комплексов *o,o'*-дигидроксиазобензола получают коричневые активные красители [128]



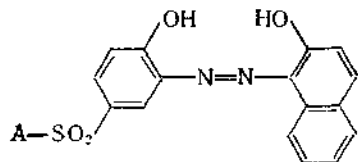
CXCVII, хромовый комплекс (1:2)



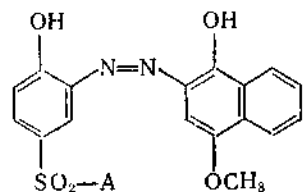
CXCVIII, кобальтовый комплекс (1:2)

Однако значительно более широкое применение имеют хромовые и кобальтовые комплексы бензолазонафталинов и азнафталинов.

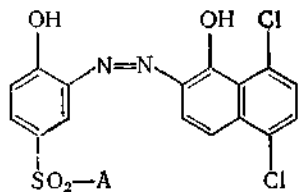
Продукты азосочетания *o*-гидроксидазосоединений бензольного ряда с нафтолами образуют с кобальтом темно-бордовые комплексы [129], а с хромом — синие [129]



CXCVIX, кобальтовый комплекс (1:2)



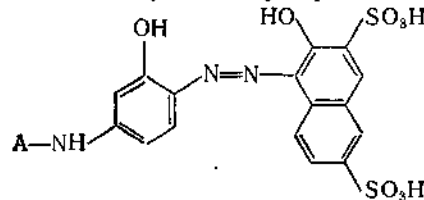
CC, хромовый комплекс (1:2)



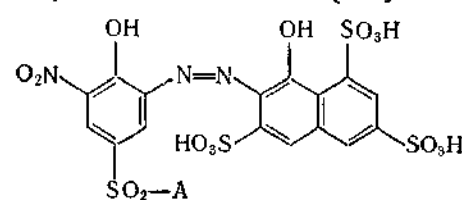
CCI, хромовый комплекс (1:2)

Эти красители не содержат сульфогрупп, и их применяют главным образом для крашения полиамидных волокон, в то время как

соответствующие сульфокислоты окрашивают и хлопок [130]



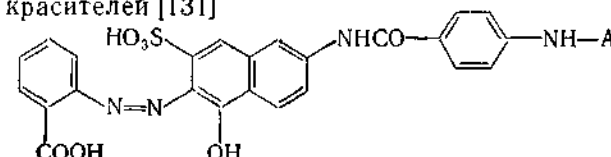
CCII, хромовый комплекс (1:2)



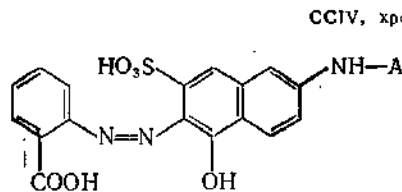
CCIII, хромовый комплекс (1:2)

Из активных красителей, содержащих хром и кобальт, наибольшее значение имеют производные аминафтолульфокислот. Среди коммерческих марок встречаются, главным образом, коричневые, серые и черные красители.

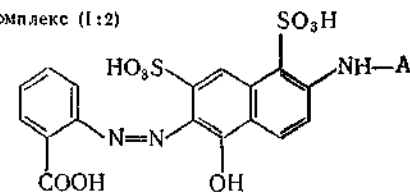
Хромовые комплексы азокрасителей, получаемых сочетанием И-кислоты (или ее 1-сульфизомера) с диазотированной антралиновой кислотой, находят практическое применение в качестве коричневых красителей [131]



CCIV, хромовый комплекс (1:2)

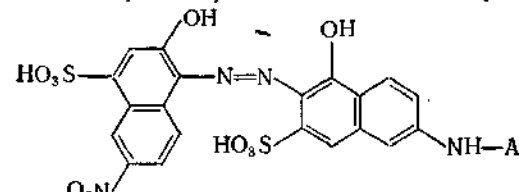


CCV, хромовый комплекс (1:2)

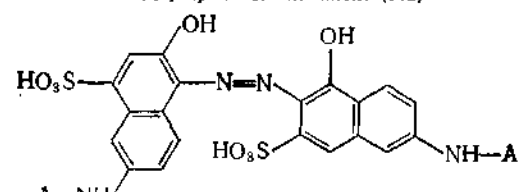


CCVI, хромовый комплекс (1:2)

а с диазотированной 1-амино-6-нитро-2-нафтол-4-сульфокислотой получают серые или черные хромовые комплексы [132]



CCVII, хромовый комплекс (1:2)

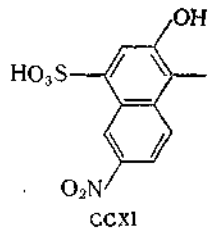
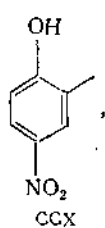
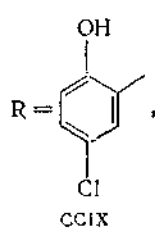
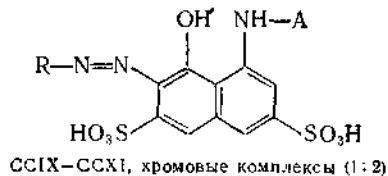


CCVIII, хромовый комплекс (1:2)

Смеси с соответствующими кобальтовыми комплексами дают красноватые оттенки.

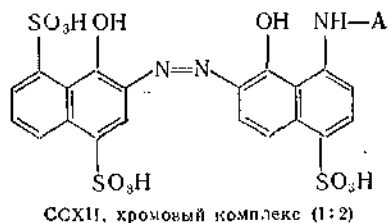
Хромовые или кобальтовые комплексы красителей из Гамма-кислоты или 2-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоты (РР-кислоты) пока не нашли практического применения [133].

Аш-кислота с диазотированными производными *o*-аминофенола дает синевато-серые или черные хромовые комплексы [134]. Иногда в качестве диазокомпоненты применяют 1-амино-6-нитро-2-нафтол-4-сульфокислоту [135]



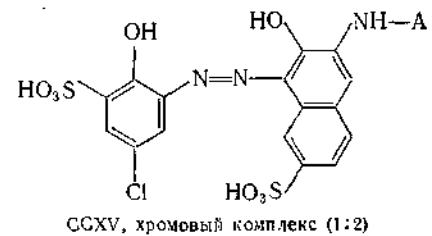
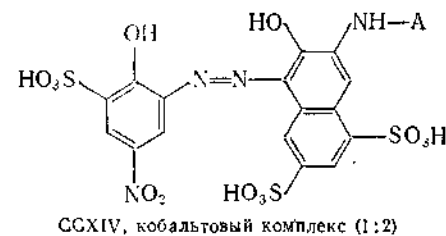
И здесь также можно варьировать цвет смешением с соответствующими кобальтовыми комплексами, дающими красноватые оттенки.

Среди хромовых комплексов производных 1-амино-8-нафтола следует также упомянуть красители из 1-амино-8-нафтол-4-сульфокислоты и 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислоты [136], дающие окраски от темно-синего до синевато-серого цвета

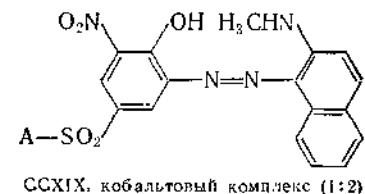
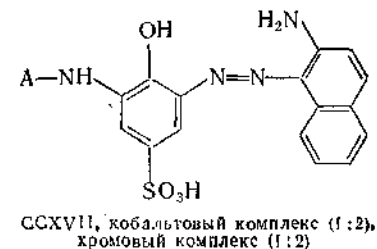
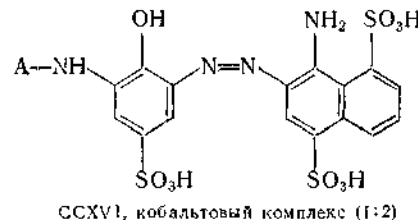


Если амино- и гидроксильные группы в нафталиновом ядре находятся не в *перо*-, а в *орто*-положении друг к другу, как в производных 2-амино-3-нафтола, то образование комплексов хрома

приводит к фиолетовым красителям, а кобальта — к красновато-коричневым [137]



Красители, содержащие кобальт и хром, в которых *o*-гидроксид-*o*'-аминоазогруппы функционируют как лиганды, окрашивают обычно в синие или зеленые цвета [138]

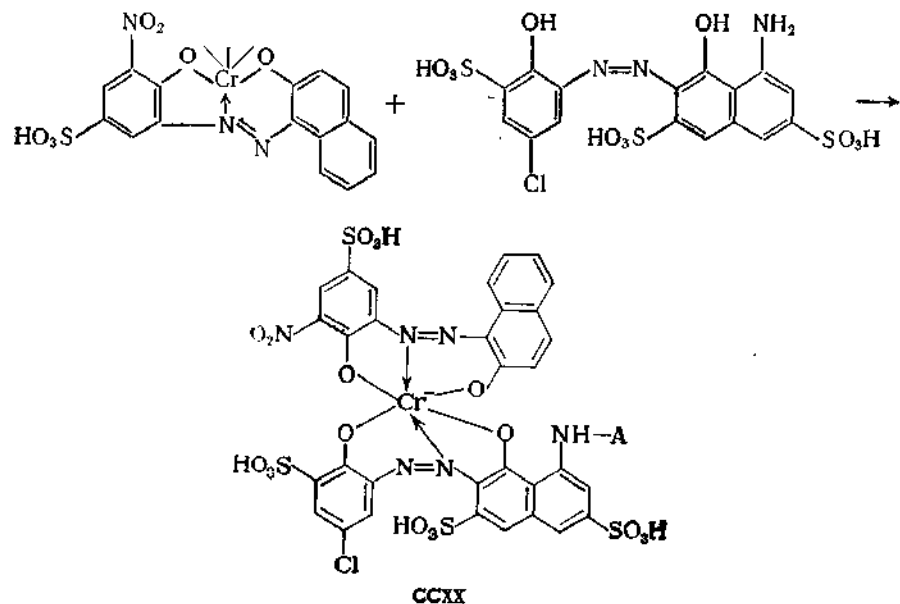


### Несимметричные хромовые и кобальтовые комплексы

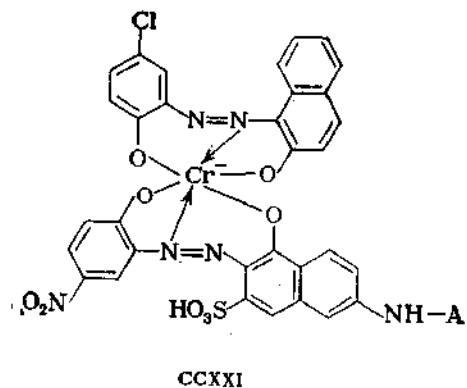
Несимметричные хромовые комплексы (1:2) можно применять для получения некоторых «внутримолекулярных цветных смесей», для улучшения адаптации активной группы и красителя и для синтеза особенно экономически выгодных металлсодержащих красителей.

Серые или черные активные красители с одной активной группой в молекуле, могут быть синтезированы, например, взаимодействием хромового комплекса (1:1) красителя, не имеющего свободных аминогрупп, с *o,o'*-дигидроксиазосоединением,

содержащим аминогруппы, и последующей конденсацией с активной компонентой [139]

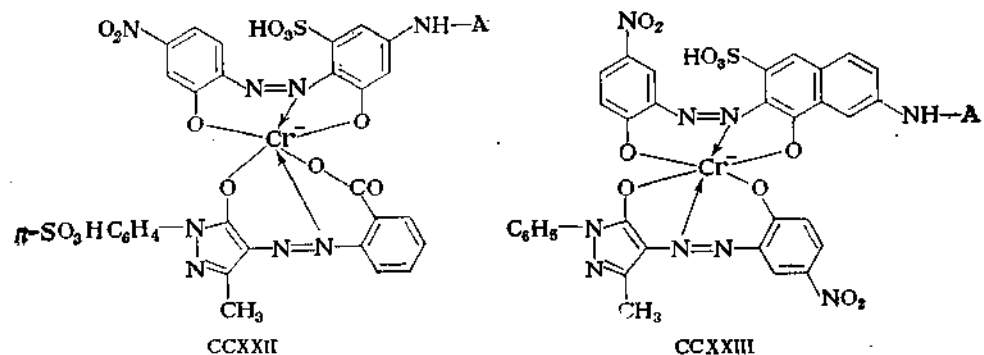


Описаны также аналогичные хромовые комплексы красителей из И-кислоты [140]



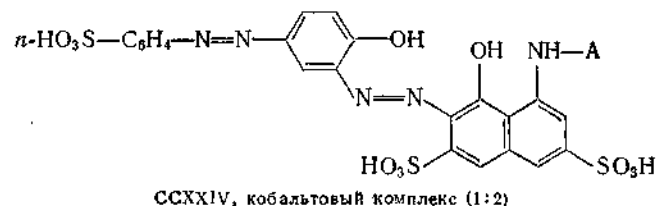
Среди примеров «внутримолекулярных смесей» можно привести комбинацию красителей пиразолонового ряда с 4-амино-4'-нитро-2,2'-дигидроксиазобензолом [141], дающую зеленый активный краситель ССXXII, и с продуктом азосочетания Гамма-кислоты

[140], приводящую к коричневому красителю ССXXIII

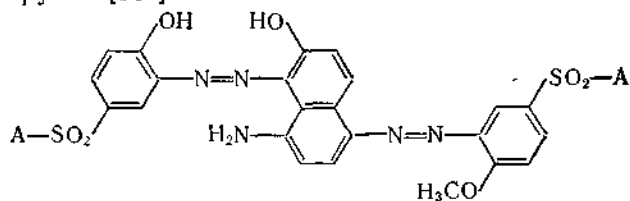


### Хромовые и кобальтовые комплексы дисазокрасителей

Хромовые и кобальтовые комплексы дисазосоединений применяют изредка для получения синих, серых или черных активных красителей. В качестве концевых компонент, связанных с активными группами, служат главным образом аминафтаолмоно- или дисульфокислоты [142]

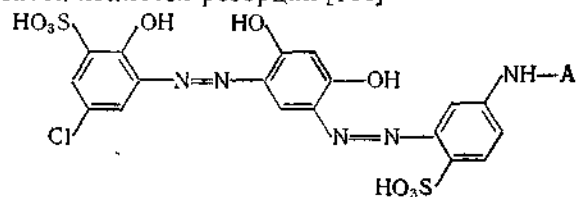


В черном красителе ССХХVII аминафтаол в качестве средней компоненты сочетается с двумя диазосоединениями, содержащими активные группы [143]



ССХХVII, кобальтовый комплекс (1:2)

В коричневом кобальтовом комплексе дисазокрасителя средней компонентой является резорцин [144]

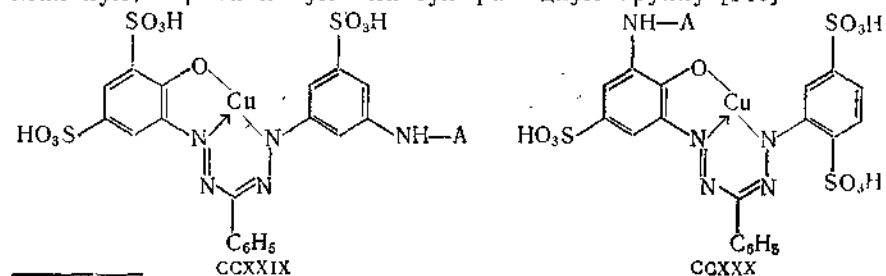


ССХХVIII, кобальтовый комплекс (1:2)

Красители этого типа получают сочетанием кобальтовых комплексов гидроксиазокрасителей с диазосоединениями, содержащими активные группы. Следует, наконец, упомянуть несимметричные хромовые комплексы (1:2) дисазосоединений, обычно дающие черные тона [145]. Их синтезируют взаимодействием хромового комплекса (1:1) моноазосоединения с не содержащим металла *o,o'*-дигидродисазокрасителем, причем активную группу можно вводить до и после образования хромового комплекса.

### Формазаны\*

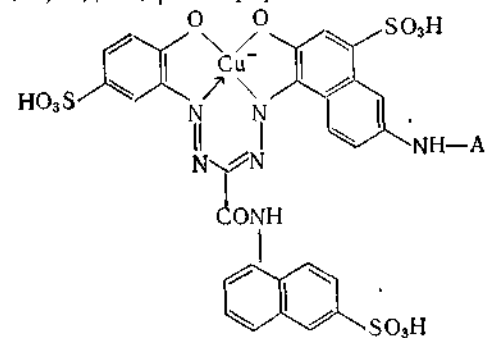
Производные формазана играют важную роль в производстве ярких синевато-красных, синих и зеленых металлических комплексов активных красителей. Простейший тип этой группы красителей содержит в *орто*-положении к формазановой системе гидроксильную, карбонильную или сульфамидную группу [146]



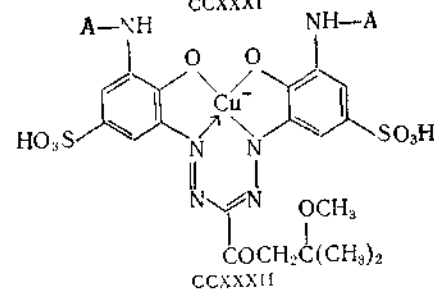
\* Строение металлических комплексов формазанов см. т. III, стр. 2013.

Ниже приведены примеры металлических комплексов формазана, содержащих гидроксильные группы в *o,o'*-положении к формазановой системе.

Производные *o,o'*-дигидроксиформазана [147]

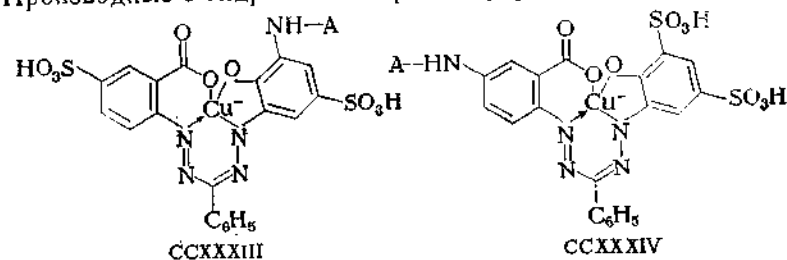


ССХХХI



ССХХХII

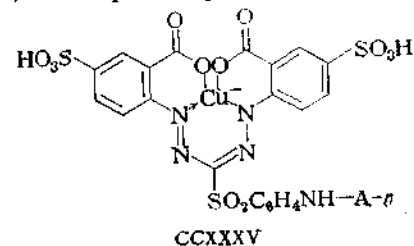
Производные *o*-гидрокси-*o'*-карбоксихформазана [148]



ССХХХIII

ССХХХIV

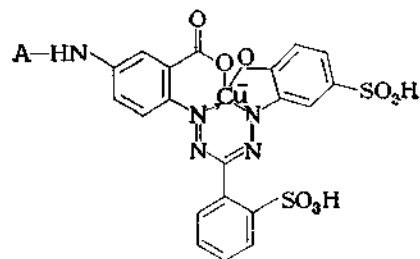
Производные *o,o'*-дикарбоксихформазана [149]



ССХХХV

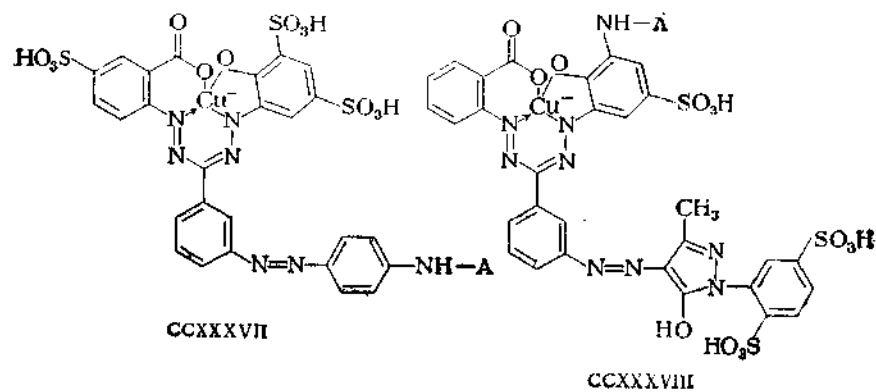
Синтез формазанов такого типа азосочетанием альдегидгидразонов,  $\beta$ -дикарбонильных соединений или производных сульфоксусной кислоты описан в ряде литературных обзоров [150].

Активные группы можно вводить в конце синтеза конденсацией с комплексами формазана, содержащими аминогруппы (например, ССXXXIV) или, наоборот, проводить азосочетание диазосоединений, в состав которых входят активные группы, с альдегидгидразонами (ССXXXVI) или соединениями с реакционноспособными метиленовыми или метильными группами с образованием металлических комплексов в финальной стадии процесса. Описано также применение в качестве азокомпонент гидразонов, содержащих активные группы [151]. От заместителей в *C*-фенильном ядре зависит цвет металлических комплексов. Например, введение сульфогруппы в *орто*-положение этого ядра меняет зеленовато-синий цвет красителя ССXXXIV на красновато-синий [151]



ССXXXVI

Хромофорные системы, содержащие металлические комплексы формазана, применяют для синтеза различных «внутримолекулярных цветковых смесей». Например, зеленые азоформазановые красители получают комбинацией синих медных комплексов формазана с желтыми азосоединениями [152]



ССXXXVII

ССXXXVIII

## Методы получения

**Краситель СХLII [96].** Активная группа — остаток  $\beta$ -сульфоэтилсульфона.

Перемешивают 221 г 98%-го 2-аминофенол-4- $\beta$ -гидроксиэтилсульфона с 650 г 90%-й серной кислоты до полного растворения. Полученный сернокислый раствор вливают в смесь 1400 г льда и 270 г воды и нейтрализуют при 0—5 °С 1150 г 39%-го едкого натра в 3450 г воды; одновременно вносят 2700 г льда. Затем проводят diazotирование при 0—5 °С 172,5 г 40%-го нитрита натрия и доводят рН до 6 бикарбонатом натрия.

510 г 60%-го 1-(2'-хлор-6'-метил-4'-сульфофенил)-3-метил-5-пирозолона перемешивают с 500 г воды и добавляют едкий натр до нейтральной реакции. Полученный раствор смешивают с диазосоединением, при этом проходит азосочетание. Смесь нейтрализуют уксусной кислотой, прибавляют 280 г кристаллического ацетата натрия, 250 г кристаллического сульфата меди и нагревают до 60—65 °С. Медный комплекс красителя высаливают и отсасывают и сушат. Получают коричневый порошок, в присутствии бикарбоната натрия окрашивающий хлопок в желтый цвет, с высокой прочностью к мокрым обработкам и превосходной светопрочностью.

**Краситель СLVI [104].** Активная компонента — цианурхлорид.

Добавляют 29,5 г натриевой соли 6-нитро-1-диазо-2-нафтол-4-сульфокислоты к раствору 23,9 И-кислоты в 100 мл 2 н. едкого натра при 15—20 °С. По окончании азосочетания осаждают краситель хлоридом натрия, фильтруют и промывают 5% хлоридом натрия. 53,4 г полученного красителя растворяют в 1500 г воды и добавляют 50 г ацетата натрия и 25 г кристаллического сульфата меди, нагревают до 60—80 °С, выдерживают при этой температуре 1 ч и высаливают медный комплекс красителя. Полученную после фильтрования пасту растворяют в 2000 г воды, раствор слегка подщелачивают и добавляют к нему 18,5 г цианурхлорида в 100 г ацетона при 50—10 °С, нейтрализуя реакционную смесь разбавленным раствором соды. По окончании конденсации осаждают дихлортриазинный краситель хлоридом натрия, фильтруют, смешивают с 5 г моносодийфосфата и 5 г динатрийфосфата и сушат в вакууме при 40 °С. Полученный краситель окрашивает хлопок в прочные к стирке фиолетовые тона из щелочной ванны, содержащей соль.

**Краситель СLXIX [112].** Активная компонента — 2,4,5,6-тетрахлорпиримидин.

Сочетают 29,5 г 6-нитро-1-диазо-2-нафтол-4-сульфокислоты с 31,9 г 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислоты (Чикаго-кислоты) при 20—25 °С в присутствии 40 г соды. По окончании азосочетания смесь нагревают до 90—95 °С, добавляют 43 г кристаллического сульфида натрия и продолжают перемешивание в течение 1 ч

при той же температуре. Затем осаждают краситель при комнатной температуре добавлением кислоты и высаливанием, фильтруют и промывают раствором хлорида натрия, подкисленного соляной кислотой.

Пасту красителя растворяют при 40—50 °С в 200 мл воды, содержащей ацетат натрия. После прибавления активного угля и фильтрования добавляют раствор 25 г кристаллического сульфата меди в 100 мл воды и перемешивают реакционную смесь в течение 1 ч при 40—45 °С. Затем устанавливают рН раствора около 6—6,5 с помощью соды и добавляют 21,8 г тетрахлорпиримидина в течение 3 ч, поддерживая рН 6—6,5 добавлением соды. После того как в реакционной смеси не остается свободных аминогрупп, добавляют 20% (по объему) хлорида натрия и 10% хлорида калия, отфильтровывают выпавший краситель и сушат в вакууме при 40 °С.

Медный комплекс красителя — темный порошок, образующий в воде синие растворы и окрашивающий хлопок в яркие синие тона.

**Краситель CLXXVI [117].** Активная компонента — аминоклорпиримидин.

Диазотируют 30,3 г 2-нафтиламино-4,8-дисульфокислоты обычным способом и проводят азосочетание полученного диазосоединения с 36,1 г *N*-ацетил-Аш-кислоты в присутствии ацетата натрия. Полученный моноазокраситель высаливают, отфильтровывают и растворяют в 1200 г воды при 40 °С, к раствору добавляют 1 г уксусной кислоты, 30 г кристаллического ацетата натрия и 100 мл 1 *M* сульфата меди, затем постепенно в течение 1—2 ч приливают 180—230 мм 6%-й перекиси водорода. При этом красный цвет реакционной массы переходит в синий.

Образовавшийся медный комплекс фильтруют и нагревают в течение 1 ч до 90 °С с 3%-м раствором едкого натра для отщепления ацетильной группы. После охлаждения и последующей нейтрализации соляной кислотой краситель отфильтровывают и сушат 74 г полученного медьсодержащего аминокрасителя (натриевая соль) растворяют в 1000 г воды и добавляют к тонкой суспензии 19 г цианурхлорида в 400 г ледяной воды и 50 г ацетона. При 0—5° проходит конденсация, выделяющуюся минеральную кислоту нейтрализуют постепенным добавлением 2 н. едкого натра (рН 5—7). По окончании реакции приливают 50 мл 10%-го аммиака и смесь перемешивают 2 ч при 40 °С. Затем краситель высаливают, отфильтровывают и сушат. Он дает синие растворы в воде и окрашивает целлюлозные волокна в красновато-синие тона.

**Краситель CLXXIX [118].** Активная компонента — цианурхлорид.

Аминоазосоединение, полученное сочетанием ортаниловой кислоты с 2-метокси-5-метиланилином, диазотируют и сочетают в ще-

лочной среде с эквимолекулярным количеством 2-амино-5-нафтол-1,7-дисульфокислоты. 18 г тринатриевой соли аминокбисазосоединения смешивают с 400 г воды, 10 г диэтанолamina, 30 г 2 н. сульфата меди и 15 г концентрированного раствора аммиака и перемешивают в течение 15 ч при 95—100 °С. Затем добавляют 40 г хлорида натрия, отфильтровывают выпавший в осадок металлический комплекс и сушат. 21 г этого комплекса растворяют в 21 г воды и полученный раствор перемешивают в течение 1 ч с суспензией 5,2 г цианурхлорида в смеси из 50 г ацетона, 100 г льда и 50 г воды, поддерживая температуру в пределах 0—5 °С наружным охлаждением. Затем прибавляют 11 г 10%-го раствора соды и 9 г диэтилметанилата натрия, 1 г бисульфата натрия и 15 г хлорида натрия. Выпавший в осадок краситель отфильтровывают, промывают 400 г ацетона, смешивают с 1,8 г диэтилметанилата натрия и 0,2 г бисульфата натрия и сушат при 20 °С. По данным анализа полученный краситель содержит 2,1 атома органически связанного хлора на каждую молекулу бисазосоединения. Окрашивает целлюлозные волокна в присутствии связывающего кислоту агента в синие тона с превосходной прочностью к мокрым обработкам и высокой светопрочностью.

**Краситель CCIX [134].** Активная компонента — 2,4,5,6-тетрахлорпиримидин.

Краситель, полученный азосочетанием диазотированного 2-амино-4-хлорфенола и Аш-кислоты, перемешивают с 300 г воды и к полученной суспензии добавляют 30 г кристаллического ацетата натрия и 30 г хромо-кальневых квасцов при 80 °С и кипятят смесь с обратным холодильником в течение 24 ч. Затем охлаждают раствор красителя до 80 °С, прибавляют 21,8 г 2,4,5,6-тетрахлорпиримидина и перемешивают несколько часов при 80 °С, поддерживая рН реакционной смеси около 5 постепенным добавлением разбавленного раствора соды. По окончании конденсации краситель осаждают хлоридом натрия при 80 °С и отфильтровывают. Высушенный и измельченный краситель — черный порошок, дающий темно-синие растворы в воде.

**Краситель CCXIV [137].** Активная компонента — 2,4,5,6-тетрахлорпиримидин.

Смешивают 23,4 г 2-амино-4-нитрофенол-6-сульфокислоты с 80 г воды и 15 г 30%-й соляной кислоты и диазотируют при 0—5 °С раствором 7 г нитрита натрия в 25 г воды. Диазосоль раствор нейтрализуют (по Конго красному) бикарбонатом натрия и постепенно добавляют при 0—5 °С к раствору 23,9 г 2-амино-3-нафтол-6-сульфокислоты и 10,5 г 30%-го едкого натра в 200 г воды, поддерживая рН реакционной массы между 8,5 и 9 дополнительным прибавлением 28 г 30%-го едкого натра. Азосочетание заканчивается после перемешивания в течение 1 ч. Краситель высаливают хлоридом натрия, фильтруют и промывают раствором хлорида натрия. Отфильтрованный краситель суспендируют в 160 г воды

при 70 °С и постепенно приливают в течение 30 мин раствор 15 г сульфата кобальта в 40 г воды при 70—75 °С. Поддерживают рН между 5,0 и 6,0 одновременным добавлением разбавленного раствора соды. Затем реакционную массу перемешивают 30 мин при 70 °С и высаливают кобальтовый комплекс красителя хлоридом натрия, фильтруют и промывают раствором хлорида натрия.

Пасту красителя растворяют в 150 г воды при 80 °С, затем смешивают с 21,8 г 2,4,5,6-тетрахлорпиримидина и перемешивают 4 ч при 80 °С, поддерживая рН раствора между 4 и 5 добавлением разбавленного раствора соды. По окончании конденсации краситель осаждают при 80 °С хлоридом натрия и отфильтровывают. После сушки получают темный порошок, который дает темно-коричневые растворы в воде.

**Краситель ССХХ [139].** Активная компонента — хлорангидрид 2,3-дихлорхиноксалин-6-карбоновой кислоты.

Смешивают 38,9 г красителя, полученного азосочетанием 6-нитро-2-диазофенол-4-сульфо кислоты и β-нафтола в содово-щелочной среде с 200 г воды при рН 8 и 70—80 °С. К полученной суспензии добавляют 67,9 г хромового комплекса азокрасителя, содержащего 1 атом хрома на молекулу красителя (полученного из 4-хлор-2-диазофенол-6-сульфо кислоты и Аш-кислоты), поддерживая рН реакционной смеси между 7 и 9 постепенным прибавлением раствора соды. Через 20 мин перемешивания при 70—80 °С образуется темно-синий раствор. Хроматограмма на бумаге показывает, что образовался гомогенный смешанный комплекс, который ацилируют 26 г 2,3-дихлорхиноксалина при 45 °С в течение 30 мин. Поддерживают рН на том же уровне постепенным прибавлением раствора соды. Затем высаливают краситель 20%-м хлоридом калия, фильтруют и сушат при 50 °С. Получают темный порошок пентанатриевой соли красителя ССХХ, растворимый в воде с синевато-серым окрашиванием, окрашивает хлопок в серые и черные тона.

**Краситель ССХХХ [146].** Активная компонента — цианурхлорид.

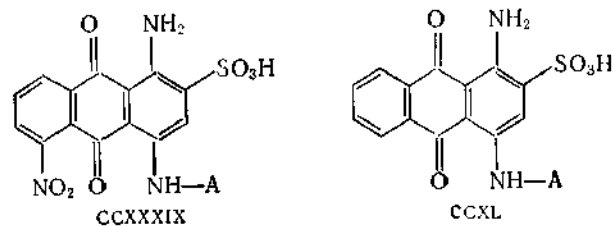
В 1200 г воды растворяют 63,3 г медного комплекса *N*-(2-гидроксибензил-3,5,2'-трисульфокислоты)-*N'*-(4'-аминофенил-2'-мезофенилформазана), (полученного азосочетанием эквимолекулярных количеств диазотированных 2-аминофенол-4,6-дисульфокислоты и 4-аминоацетанилид-3-сульфо кислоты с этилфенилформилацетатом в присутствии солей меди и последующим омылением ациламиногруппы разбавленным раствором едкого натра. Полученный медный комплекс постепенно в течение 2 ч при 0—2 °С добавляют к водной суспензии 22,2 г цианурхлорида, приготовленной прибавлением раствора цианурхлорида в 150 г ацетона к ледяной воде при рН 2,0—2,5. Когда в реакционной массе больше не определяется исходный продукт, краситель осаждают хлоридом натрия,

фильтруют, промывают разбавленным раствором хлорида натрия и сушат в вакууме. Полученный краситель дает синие растворы в воде.

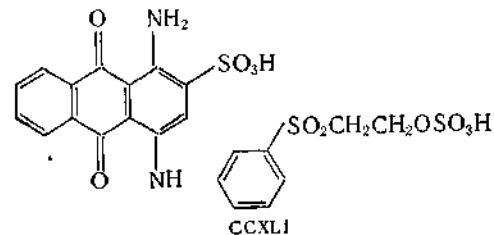
## АНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Антрахиноновые красители часто являются основой водорастворимых активных красителей. Наибольшее значение имеют производные 1-амино-4-ариламиноантрахинон-2-сульфо кислоты, из которых получают светопрочные синие красители, дающие окраски от синевато-фиолетовых до синевато-зеленых оттенков.

Если 1,4-диаминоантрахинон связан с гетероциклической активной группой непосредственно, то получают синевато-фиолетовые и красновато-синие красители, которые пока не имеют большого практического значения [153]



Более важную роль играют активные красители, у которых связь 1-амино-4-фениламиноантрахинон-2-сульфо кислоты с активными группами осуществляется через аминогруппу фенильного остатка или сульфонильную группу. Красители второго типа синтезируют конденсацией аминифенил-β-гидроксиэтилфенилсульфонов с 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфо кислотой и сульфатированием на последней стадии [154]



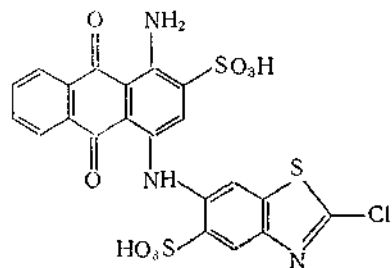
Аналогичным способом получают красители, содержащие в бензольном кольце метоксильную или карбоксильную группу [155].

В другом методе синтеза исходят из 1-амино-4-фениламиноантрахинон-2-сульфо кислоты, которую хлорсульфируют и затем присоединяют активную компоненту [156].

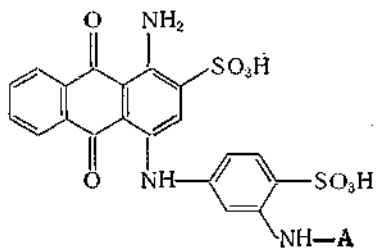
Конденсация 6-амино-2-хлорбензотиазола с 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфо кислотой дает производные 4-бензотиазолиллан-



трахинона, которые затем для повышения растворимости подвергают сульфированию [157]



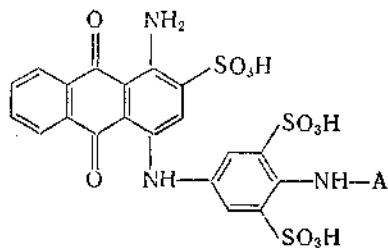
CCXLI



CCXLII

Для конденсации с гетероциклическими активными компонентами или активными группами, содержащими хлорангидриды карбоновых кислот, часто употребляют замещенные 1-амино-4-аминофениламиноантрахинон-2-сульфонокислоты. Простейшие красители этого типа получают, конденсируя 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфонокислоту с 1,3-диаминобензол-4-сульфонокислотой или 1,4-диаминобензол-2-сульфонокислотой [158] и введением активной группы на заключительном этапе (CCXLIII). Красители, содержащие заместители в 4'-аминогруппе, дают более зеленые оттенки.

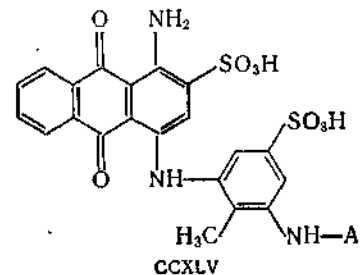
Можно получать красители с сульфогруппой в фенильном кольце также сульфированием 1-амино-4-(4'-аминофенил)аминоантрахинон-2-сульфонокислоты и последующей конденсацией с активными компонентами или, наоборот, проводить сульфирование после введения активных групп [159]. Красители с двумя сульфогруппами в фенильном кольце можно получать конденсацией активных компонент с соответствующими аминодисульфокислотами или сульфированием не содержащих сульфогрупп красителей в жестких условиях [160]. Например, соединение CCXLIV получают конденсацией 1,4-диаминобензол-2,6-дисульфокислоты с 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфонокислотой и последующим введением активной группы [161]



CCXLIV

Запатентованы также красители, содержащие в фенильном кольце карбоксильные группы, но они пока не имеют практиче-

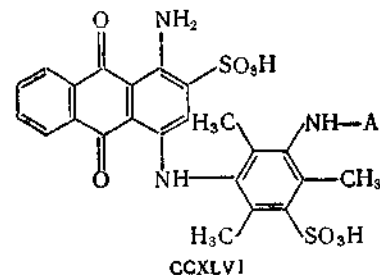
ского значения [162]. Более широкое распространение получили красители из 1-амино-4-ариламиноантрахинон-2-сульфонокислоты, содержащие в арильном кольце алкильные группы. Особое значение имеют 2'-алкил- и 2',6'-диалкилпроизводные, обычно окрашивающие в красновато-синие тона. Появление красноватого оттенка объясняется пространственными затруднениями, препятствующими копланарному размещению антрахинона и арильного остатка. Примером красителя такого типа может служить



CCXLV

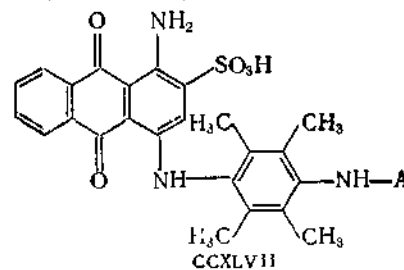
Его получают конденсацией 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфонокислоты с 2,6-диаминотолуол-4-сульфонокислотой и последующим введением активной группы [163].

Аналогичным образом получают 1-амино-4(2',4',6'-триметил-3'-амино-5'-сульфофенил)аминоантрахинон-2-сульфонокислоту, которая после конденсации с активными компонентами дает красновато-синие активные красители [164]

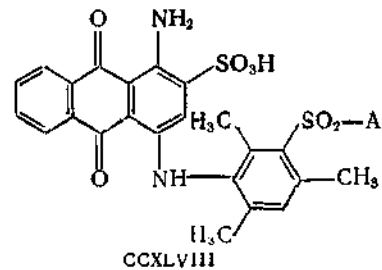


CCXLVI

Описаны также другие варианты красителей этого типа [165], содержащих ариламиногруппы

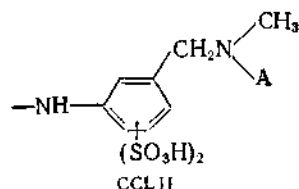
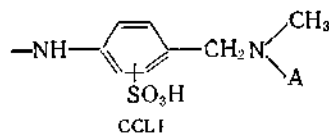
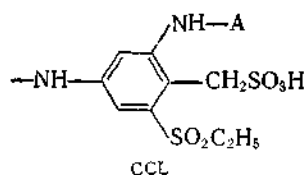
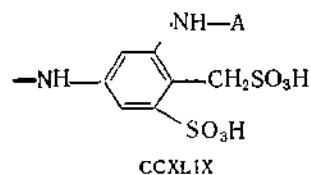


CCXLVII

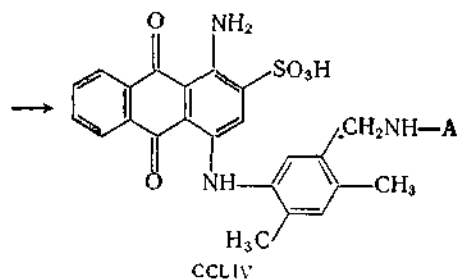
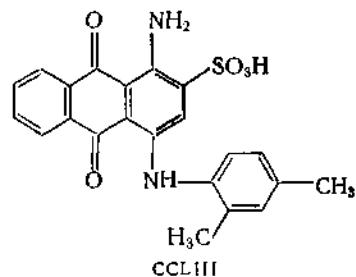


CCXLVIII

а также остатки алкиленсульфокислот [166] и алкиленаминов [167]

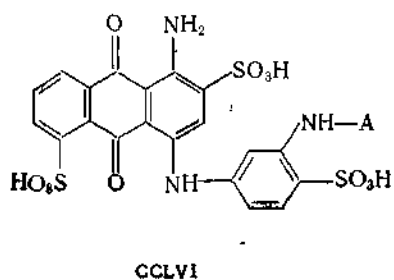
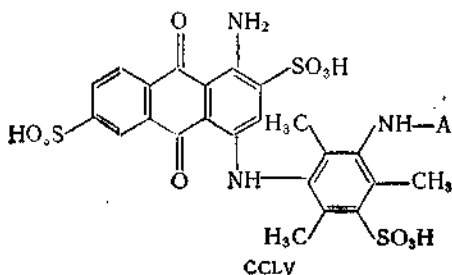


Введение в фенильное кольцо сульфогрупп осуществляют сульфированием продукта конденсации аминобензиламинов [167], а аминометиленовые группы вводят с помощью реакции аминометилирования в ариламиноантрахиноновый краситель [168]

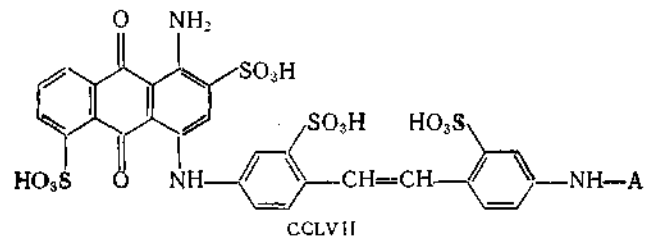


Кроме производных 1-амино-4 ариламиноантрахинон-2-сульфо-кислоты описаны многочисленные активные красители, содержащие в антрахиноновой молекуле еще одну или несколько сульфогрупп [169].

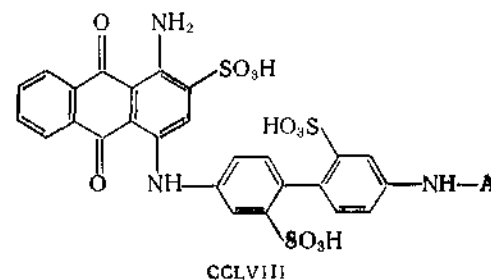
Дополнительные сульфогруппы сдвигают цвет в сторону более зеленых оттенков [170, 171]



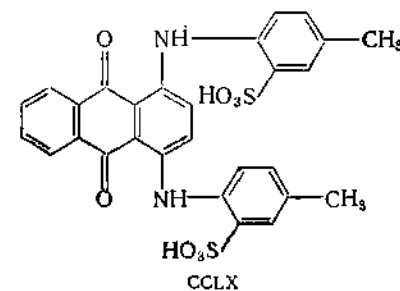
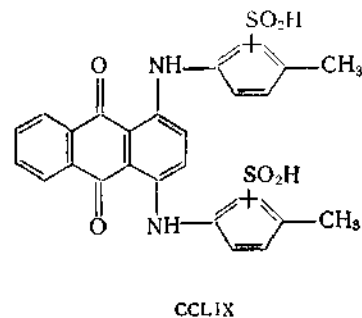
При конденсации 1-амино-4-бромантрахинон-2,5-дисульфокислоты с многоядерными ариламинами получают зеленовато-синие и зеленые красители. Большей частью для этого применяют производные бензидина [171], 4,4'-диаминотильбена (CCLVII) [172] и 4,4'-диаминоазобензола [171]



Описаны также красители этого типа, содержащие в антрахиноновом остатке только одну сульфогруппу [173]

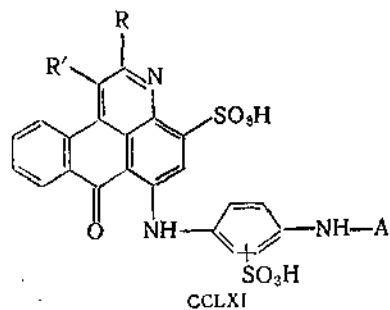


Для синтеза синевато-зеленых и зеленых активных красителей применяют также производные 1,4-бис(фениламино)антрахинона. Здесь связь с активной группой осуществляется либо с помощью сульфонильных групп фенильного кольца [174], либо посредством аминогруппы антрахинонового остатка [175]:

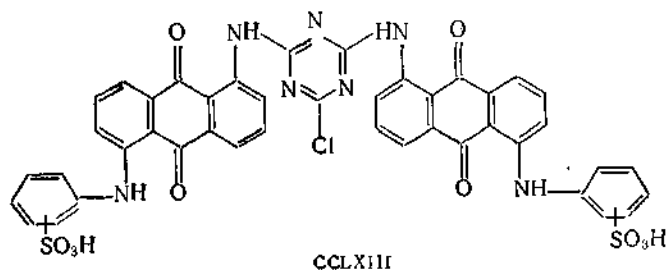
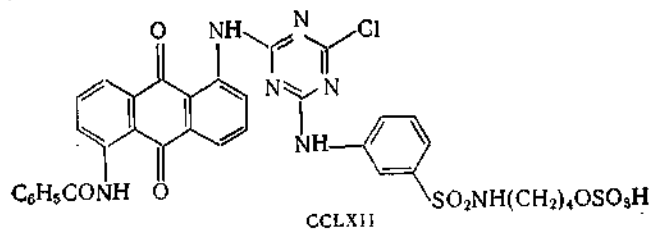


Если в фенильные кольца красителей этого типа входят метильные группы в положения 2', 6', то происходит изменение цвета на синий с красноватым оттенком [176].

Активные красители, содержащие другие производные антрахинона и более высококонденсированные системы, в настоящее время почти не находят практического применения и поэтому нет надобности останавливаться на них подробно. В качестве примеров можно привести соединения типа ССLXI, в которых R обозначает гидроксильную группу, а R' — алифатическую или ароматическую ацильную группу [177]. Они представляют собой красные активные красители, отличающиеся высокой светопрочностью



Известны, наконец, и некоторые кубовые красители, содержащие активные группы и способные в условиях крашения вступать в реакцию с волокном, например [178]:



#### Методы получения

**Краситель ССXLII [154].** Активная компонента — β-сульфоэтилсульфон.

Смесь 32 г 90%-й 1-амино-4-N-(3-β-гидроксиэтилсульфонил)фениламиноантрахинон-2-сульфокислоты и 150 мл пиридина

нагревают до 75—80 °С и добавляют 21 г сульфаминовой кислоты. Температура реакционной смеси самопроизвольно поднимается в течение нескольких минут до 95—100 °С и затем, после того как оно начинает снижаться, ее поддерживают на этом же уровне еще полчаса нагреванием. Полученную смесь вливают в 1500 мл воды, рН которой был предварительно доведен до 5 добавлением соляной кислоты и высаливают образовавшийся сложный эфир из водного раствора хлорида калия при 60—65 °С, отфильтровывают, промывают 8% хлорида калия и сушат. Выход красителя ССXLII — 33,5 г, т. е. 94% от расчетного. Он идентичен красителю\*, получаемому этерификацией концентрированной серной кислотой. Пиридин можно заменить хинолином, диметиланилином, диметилформамидом, диметилсульфоксидом, пиколином, лутидином или смесями этих растворителей.

**Краситель ССXLIII [157].** Активная компонента — 6-амино-2-хлорбензотиазол-5-сульфокислота.

К суспензии 40,4 г натриевой соли 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислоты в 400 г воды добавляют раствор 27,7 г 2-хлор-6-аминобензотиазола в 50 мл диоксана и затем 24 г бикарбоната натрия и 3 г хлорида меди (I). Смесь выдерживают при 60 °С около 9 ч (до исчезновения на хроматограмме исходного окрашенного продукта) и затем фильтруют полученный краситель, промывают водой до бледно-голубого окрашивания фильтрата и сушат.

В 240 мл олеума, содержащего 10% серного ангидрида, растворяют при 5—10 °С в течение 1 ч 39 г нового красителя, кристаллизующегося в виде синих игл, и смесь перемешивают в течение 2 ч при комнатной температуре. Затем выливают ее на лед, отсасывают полученный продукт и промывают водой до нейтральной реакции фильтрата.

Этот краситель окрашивает хлопок в очень прочный к мокрым обработкам синий цвет в присутствии основных агентов.

**Краситель ССXLIII [158].** Активная компонента — 2-хлор-4-(3-сульфофениламино)триазин.

К раствору 19 г цианурхлорида в 80 г ацетона добавляют 100 г льда и полученную суспензию вливают в охлажденный до 5 °С раствор 53,3 г натриевой соли 1-амино-4-(3'-аминофениламино)антрахинон-2,4'-дисульфокислоты в 2000 г воды. Реакционную смесь перемешивают 1 ч при 5—7 °С, постепенно прибавляя к ней 50 мл 2 н. раствора соды.

По окончании конденсации добавляют раствор 19,5 г натриевой соли, метаниловой кислоты в 300 г воды. Реакционную массу нагревают до 60 °С, постепенно приливая 55 мл 2 н. раствора соды так, чтобы рН держался между 5 и 7, и затем перемешивают 1 ч при той же температуре, высаливают краситель хлоридом натрия, фильтруют и сушат в вакууме при 90 °С. Полученный темный

\* Герм. пат. 965902.

продукт окрашивает хлопок и регенерированную целлюлозу в красновато-синие тона с хорошей прочностью к стирке и высокой светопрочностью.

**Краситель CCXLVIII [165].** Активная компонента — трихлорпиримидин.

В смеси из 150 г воды и 42 г 30%-го едкого натра растворяют 12,3 г 3-аминобензилового спирта. Раствор охлаждают до 2°C добавлением льда и приливают по каплям при перемешивании в течение 3 ч 18,3 г 2,4,6-трихлорпиримидина в 22 г толуола, поддерживая температуру 0—3°C. Смесь перемешивают в течение 10—15 ч при 0—3°C и приливают 35,5 г 30%-й соляной кислоты. Через 1 ч выпавший в осадок 3-амино-1-(дихлорпиримидилгидроксиметил)бензол отфильтровывают и сушат в вакууме при 35—40°C.

Смешивают при 20—30°C 43,6 г 1-амино-4-(2',4',6'-триметил)-фениламиноантрахинон-2-сульфо кислоты и 270 г хлорсульфоновой кислоты. После полного растворения добавляют по каплям 80 г хлористого сульфурила и смесь нагревают 30 мин до 50°C. После выдержки в течение 16 ч при 50—55°C реакционную массу охлаждают и выливают в смесь 2000 г льда, 1000 г воды и 200 г хлорида натрия. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 10%-м хлоридом натрия, смешивают с 500 г воды, доводят pH суспензии до 7 и всыпают тонко измельченный 3-амино-1-(дихлорпиримидилгидроксиметил)бензол. Смесь перемешивают несколько часов при 20—30°C, поддерживая pH 7—7,5 разбавленным раствором соды. По окончании конденсации подкисляют соляной кислотой, отсасывают выпавший в осадок краситель, промывают 1%-й соляной кислотой для удаления небольшого избытка 3-амино-1-(дихлорпиримидилгидроксиметил)бензола, осторожно нейтрализуют пасту содой и сушат в вакууме при 50°C.

Измельченный краситель представляет собой темно-синий порошок, дающий синие растворы в воде. Окрашивает шерсть в яркие синие тона с очень хорошей прочностью к свету, валянию, воде, поту, трению, химической чистке и мокрому обработкам.

**Краситель CCLIV [168].** Активная компонента — *N*-метилхлорацетамид.

В 320 г 96%-й серной кислоты растворяют при 10—15°C 17,76 г натриевой соли красителя (полученного конденсацией 1 моль 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфо кислоты и 1 моль 1-амино-2,4-диметилбензола. К полученному раствору прибавляют 5,46 г *N*-метилхлорацетамида и продолжают перемешивание 24 ч при той же температуре. Затем смесь помещают на лед, отфильтровывают выпавший в осадок краситель, суспендируют его в воде и осторожно доводят pH до 7 едким натром, а затем высаливают краситель хлоридом натрия в виде натриевой соли. Полученный краситель окрашивает шерсть в синий цвет из слабо кислой ванны с очень хорошими прочностными показателями.

**Краситель CCLVII [172].** Активная компонента — цианурхлорид.

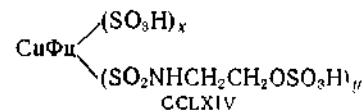
Раствор 2,43 г цианурхлорида в 12 г ацетона перемешивают со 120 г ледяной воды и к полученной суспензии в течение 30 мин приливают раствор 10,5 г тетранатриевой соли 1-амино-4,4'-(4''-аминофенилвинил)фениламиноантрахинон-2,5,3',2''-тетрасульфокислоты в 250 г воды, поддерживая температуру реакционной смеси между 0 и 4°C, а pH — около 4,5 добавлением 10%-го раствора соды. Смесь перемешивают еще 1 ч в тех же условиях, доводят pH до 6 и прибавляют раствор 2 г безводного Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и 4 г безводного KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> в 30 г воды. Затем осаждают краситель добавлением 50 г хлорида натрия при перемешивании, отфильтровывают его и промывают на фильтре раствором 24 г хлорида натрия, 3 г безводного Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и 6 г безводного KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> в 200 л воды. Полученный краситель смешивают с 0,5 г безводного Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и 1 г безводного KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> и высушивают при комнатной температуре.

## ФТАЛОЦИАНИНЫ

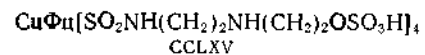
Растворимые фталоцианиновые активные красители окрашивают хлопок в яркие бирюзовые тона с высокой прочностью к стирке и удовлетворительной прочностью к трению. Они во многом способствовали распространению активных красителей.

Чаще всего применяют медные и никелевые фталоцианиновые красители, не только в виде индивидуальных красителей, но и в смесях с желтыми красителями для получения ярких зеленых окрасок. Синтез таких красителей обычно ведут из три- или тетрасульфохлоридов фталоцианинового ряда или соответствующих сульфохлоридов-сульфо кислот, которые получают сульфированием или хлорсульфированием фталоцианинов меди или никеля. Затем проводят конденсацию с аминами или диаминами с последующим введением активной группы или сразу конденсируют с активной компонентой, содержащей аминогруппы.

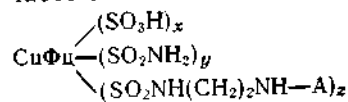
Первый метод применяют, например, для получения бирюзовых красителей, содержащих алифатические активные группы, введение которых происходит за счет сульфохлоридных групп [179]



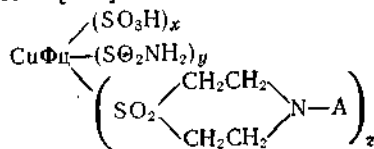
Описаны различные варианты боковых цепей у красителей этого типа [180], например



Более широкое применение находят красители, у которых связь между активной группой и сульфокислотой фталоцианина осуществляется посредством мостика. Алифатическими мостиками служат часто этилендиамин и его аналоги [181]



CCLXVI

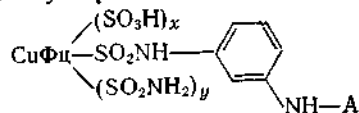


CCLXVII

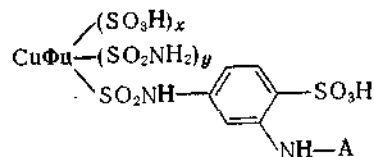
Эти соединения синтезируют конденсацией три- или тетрасульфохлоридов или смеси сульфохлоридов и сульфокислот фталоцианина меди с моноацилалкилендиаминами и одновременным гидролизом избыточных сульфохлоридных групп или переводом их в сульфамиды, гидролизом ациламиногруппы или нескольких групп и, наконец, взаимодействием с активной компонентой. Соотношение заместителей меняется в зависимости от условий реакции и от количества аминов. Наибольшее число заместителей может равняться 4.

Применение аммиака, первичных или вторичных аминов для образования сульфамидов обычно приводит к ярко-синим красителям. Сульфохлоридные группы часто гидролизуют водными растворами щелочей и тогда фталоцианин может быть связан не только с сульфамидом, служащим мостиком к активной группе, но и с тремя сульфогруппами [182].

Часто функцию мостика между фталоцианином и активной группой выполняют арилендиаминны, например *m*-фенилендиамин и его сульфокислоты [183]

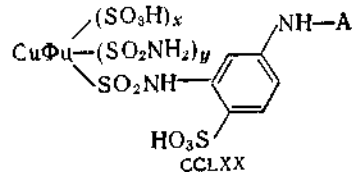


CCLXVIII

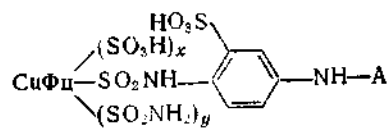


CCLXIX

1,3-Диаминобензол-4-сульфокислота дает изомерный краситель, который получают при взаимодействии продукта конденсации диаминна и активной компоненты с тетрасульфонилхлоридом фталоцианина или его смешанным производным сульфохлоридом-сульфокислотой [184]\*



CCLXX

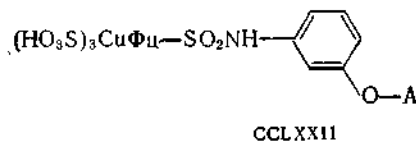


CCLXXI

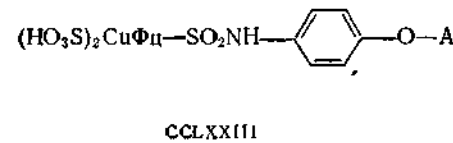
\* CI 74460; CI Активный синий.

Описаны также соответствующие производные фталоцианина, содержащие в качестве мостиковой группы 1,4-диаминобензол-2-сульфокислоту, но они пока не имеют практического значения [185]. Краситель CCLXXI получают из 1,4-диаминобензол-2-сульфокислоты, связанной с активной группой, и тетрасульфохлорида фталоцианина. Таким же путем синтезируют множество красителей, содержащих другие мостики из замещенных арильных колец или многоядерных систем [186].

Кроме арилендиаминов мостиками могут служить также аминофенол и его производные [187]

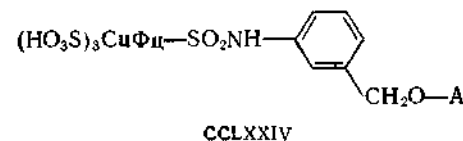


CCLXXII



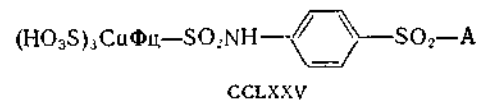
CCLXXIII

В патентной литературе встречаются также описания мостиковых связей активной группы с фталоцианинами посредством жирноароматических групп, например [188]:

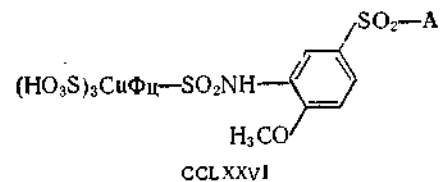


CCLXXIV

Более важное практическое значение, чем фталоцианиновые активные красители, у которых связь осуществляется посредством алифатических или ароматических диаминов, имеют красители, у которых активная группа находится непосредственно в аминорильном остатке [189]

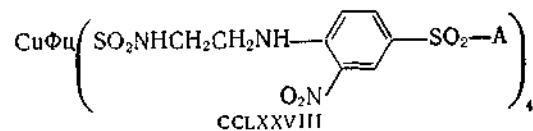
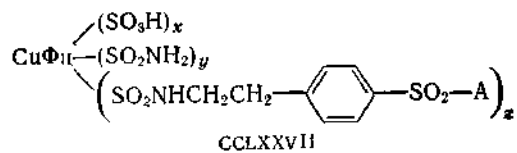


CCLXXV



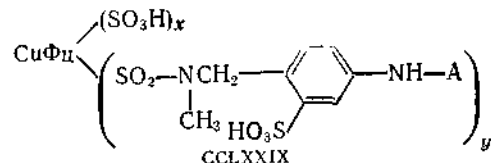
CCLXXVI

Иногда эта группа связана с сульфамидной через разные мостики [190]:

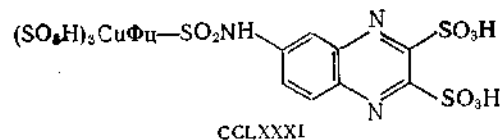
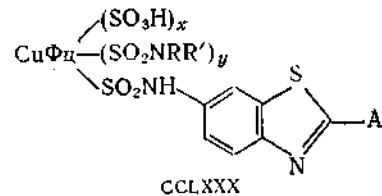


Эти соединения синтезируют конденсацией сульфатоэтиламинофенилсульфонов с сульфохлоридами фталоцианина меди или его сульфохлоридами, сульфокислотами, или же сульфированием производных  $\beta$ -гидроксиэтилсульфона.

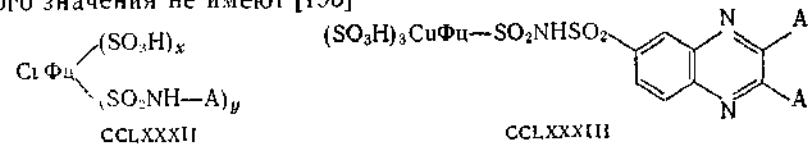
Описаны также мостиковые связи с помощью сульфокислот амминобензиламина [191]



При конденсации активных компонент, содержащих аминогруппы, с сульфохлоридами фталоцианина получают красители [192]

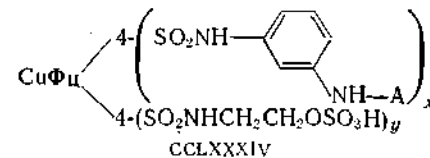


Можно также осуществить связь активных компонент с сульфамидными группами фталоцианина, но такие красители практического значения не имеют [193]

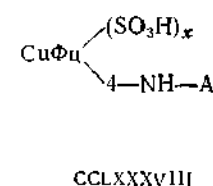
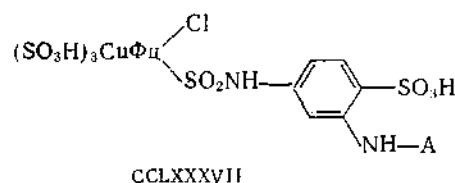
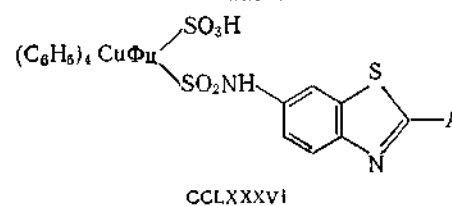
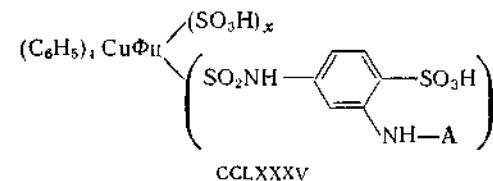


Обычно их синтезируют конденсацией фталоцианинсульфамидов с активными компонентами [194] или, наоборот, конденсируя сульфамидную группу активной составляющей с сульфохлоридной группой красителя [195].

Описанные выше методы дают возможность получать активные красители с несколькими активными группами в молекуле. В литературе описаны многочисленные примеры таких соединений, например [196]:



Следует упомянуть также о тетрафенил- и галогензамещенных фталоцианинах, которые идут на приготовление синевато-зеленых активных красителей [197], и об активных красителях, получаемых из аминфталоцианинсульфокислот [198] (CCLXXXVII)



Синтез этих соединений ведут из замещенных фталевых кислот, получают фталоцианины, а затем водорастворимые активные красители. Такой же способ применяют для получения красителей из фталоцианин-4-сульфокислоты или фталоцианинполисульфокислот, полученных конденсацией производных 4-сульфопталевой кислоты [199].

4-Сульфохлориды фталоцианина меди способны связываться с активными группами через такие же мостики, как производные

фталоцианин-3-сульфокислоты, полученные сульфохлорированием или сульфированием фталоцианина. Можно также получать производные 3,4-фталоцианинполисульфокислот сульфированием или сульфохлорированием 4-моносульфо- и трисульфокислот [200].

Фталоцианиновые красители получают не только из различных замещенных фталево́й кислоты, но и из гетероциклических *o*-дикарбоновых кислот, например, производные диазофталоцианина могут быть синтезированы конденсацией равных количеств фталево́го ангидрида и ангидрида 2,3-пиридиндикарбоновой кислоты [201].

Менее важное практическое значение имеют фталоцианиновые активные красители, содержащие кобальт и никель. Фталоцианины никеля дают более зеленые оттенки, чем аналогичные соединения меди [202]. Обычно их применяют в смесях с желтыми активными красителями для крашения или печатания в зеленые тона с высокой светопрочностью. Фталоцианины никеля большей частью содержат сульфамидные группы и их получают такими же способами, как и соответствующие производные меди [202].

#### Методы получения

**Краситель CCLXVI [181].** Активная компонента — аминоклорпиримидин.

Перемешивают 57,5 г фталоцианина меди в течение 30 мин 537 г хлорсульфоно́вой кислоты, не допуская подъема температуры выше 30 °С. Затем нагревают реакционную массу до 130—133 °С 1,5 ч и выдерживают 4 ч при этой температуре. Дают охладиться (перемешивая) до комнатной температуры и прибавляют ее (при постоянном перемешивании) к смеси 500 г воды, 280 г хлорида натрия и 3000 г дробленого льда. Перемешивают еще некоторое время, фильтруют и промывают на фильтре смесью 600 мл насыщенного раствора хлорида натрия и 200 г льда. Получают влажную кислую пасту сульфохлорида фталоцианина меди, представляющую, возможно, смесь 3,3',3''-трисульфохлорид-3'''-моносульфокислоты с дисульфохлоридом-дисульфокислотой. Половину полученного продукта (около 0,05 моль) нейтрализуют при 0—3 °С.

В нейтральную суспензию при энергичном перемешивании всыпают 11 г соды и приливают раствор 6,78 г моноацетилэтилендиамина в 250 г воды. Перемешивают 24 ч при 20—22 °С, добавляют для омыления 60 г 100%-го едкого натра, доводят объем до 1000 мл и выдерживают еще 2,5 ч при 85—90 °С. Затем при 40 °С снижают щелочность концентрированной соляной кислотой, доведя рН до 8,5 и избыток амина отгоняют с водяным паром. Краситель высаливают из слегка щелочного раствора хлорида натрия.

Половину полученного красителя растворяют в воде, охлаждают до 0—2 °С и конденсируют при 6—8 °С с 4,6 цианурхлорида

(который был предварительно растворен в ацетоне, вылит в ледяную воду и отфильтрован). рН реакционной смеси поддерживают между 5,5 и 7,5 постепенным добавлением 25 г 1 н. едкого натра. По окончании конденсации приливают 27,5 мл 2 н. раствора аммиака и продолжают выдержку при 35—40 °С 2,5—3 ч. Доводят рН до 7,5 небольшим количеством соляной кислоты, осаждают краситель хлоридом натрия и высушивают в вакууме при 55—60 °С. Полученный краситель окрашивает хлопок в ярко-синие тона, прочные к мокрым обработкам.

**Краситель CCLXVIII [183].** Активная компонента — трихлорпиримидин.

Пасту тетрасульфохлорида, полученную из 57,6 фталоцианина меди, смешивают с 500 мл воды и 300 г льда, добавляют 15 г *m*-аминоацетанилида, доводят рН до 8 аммиаком и выдерживают при 60—65 °С 1 ч, поддерживая рН около 8 добавлением аммиака. По окончании конденсации приливают 250 мл 35%-й соляной кислоты и перемешивают суспензию 3 ч при 85—90 °С. Затем отфильтровывают продукт реакции и промывают его 1000 мл 1%-й соляной кислоты.

Полученную пасту смешивают с 1000 мл воды, нейтрализуют разбавленным раствором едкого натра, нагревают до 65—70 °С и прибавляют 18,5 г 2,4,6-трихлорпиримидина. Выделяющуюся во время конденсации соляную кислоту нейтрализуют разбавленным раствором едкого натра. По окончании конденсации краситель отфильтровывают и сушат в вакууме при 60—70 °С. Получают синий порошок, окрашивающий хлопок и регенерированную целлюлозу в бирюзовый цвет.

**Краситель CCLXXI [183].** Активная компонента — 2,4,6-трихлорпиримидин.

В 500 мл воды при рН растворяют 37,6 г 1,4-диаминобензол-2-сульфокислоты и добавляют 36,7 г 2,4,6-трихлорпиримидина. Выделяющуюся во время конденсации соляную кислоту нейтрализуют раствором едкого натра. Реакция заканчивается через 3 ч. К полученному раствору добавляют пасту тетрасульфохлорида (из 57,7 г фталоцианина меди), рН реакционной смеси доводят до 7 едким натром, прибавляют 100 г ацетата натрия и 14 мл 25%-го аммиака и продолжают перемешивание 18 ч. Затем смесь нагревают до 65—70 °С и через 2 ч осаждают краситель хлоридом натрия, фильтруют и сушат в вакууме при 60—70 °С.

**Краситель CCLXXV [189].** Активная группа —  $\beta$ -сульфоксиэтилсульфон.

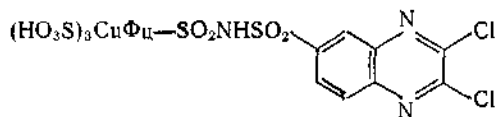
Переводят 80,4 г  $\beta$ -гидроксиэтил-(4-амино)фенилсульфона в кислый серноокислый эфир нагреванием с 64,8 60%-й серной кислоты, затем смешивают с 600 г воды, добавляют 36,7 г едкого натра при 8—10 °С и нейтрализуют реакционную массу 12 г бикарбоната натрия до рН 6. Затем добавляют 100 г тетрасульфохлорида фталоцианина меди (100%-го) в виде влажной пасты и

проводят реакцию при 20—25°C, pH 6—6,5 и непрерывном перемешивании, добавляя едкий натр и небольшое количество пиридина. По окончании конденсации pH раствора доводят до 12 едким натром, высаливают краситель хлоридом калия, фильтруют и сушат. Получают синий порошок, образующий синие растворы в воде и окрашивающий естественную и регенерированную целлюлозу в яркие бирюзово-синие тона.

**Краситель CCLXXXI [192].** Активная компонента — 6-аминохиноксалин-2,3-сульфоокислота.

Смесь 5,8 г фталоцианина меди и 27 г хлорсульфоновой кислоты перемешивают 3 ч при 135—140°C и затем охлаждают до 80°C. Добавляют 5 г тионилхлорида, перемешивают еще 3 ч при 85°C, охлаждают до 5°C и помещают на лед. Выпавший в осадок сульфокислоту-трисульфохлорид фталоцианина отфильтровывают и промывают водой при 1°C. Твердый сульфохлорид смешивают с 150 г воды и доводят pH до 7 добавлением едкого кали. Затем приливают раствор 10 г калиевой соли 6-аминохиноксалин-2,3-дисульфоокислоты в 200 г воды и перемешивают полученную смесь 4 ч при 30—40°C, поддерживая pH между 7 и 8 10% раствором поташа. Полученную смесь перемешивают 16 ч при 20°C и добавляют этиловый спирт для осаждения красителя, который затем отфильтровывают, промывают 30%-м хлоридом калия и сушат.

**Краситель [193]**



Активная компонента — 2,3-дихлорхиноксалин-6-сульфохлорид.

Водную нейтральную пасту тетрасульфохлорида фталоцианина меди, полученную из 25 г фталоцианина меди, смешивают с небольшим количеством воды, добавляют 14 г дихлорхиноксалин-6-сульфамида и разбавляют водой до 225 г. Затем при непрерывном энергичном перемешивании нагревают реакционную смесь до 50°C и одновременно доводят pH до 9 постепенным прибавлением 10%-го едкого натра и поддерживают его в течение реакции. Через 13 ч краситель растворяют в 125 мл 10%-го едкого натра. Раствор фильтруют для отделения 2 г не вступившего в реакцию дихлорхиноксалинсульфамида, нейтрализуют постепенным прибавлением небольшого количества уксусной кислоты и осаждают краситель 100 г поваренной соли и 120 г хлорида калия. После сушки при 50°C получают 60 г содержащего соль красителя.

**Краситель CCLXXXVI [197].** Активная компонента — 6-амино-2-хлорбензоилазол.

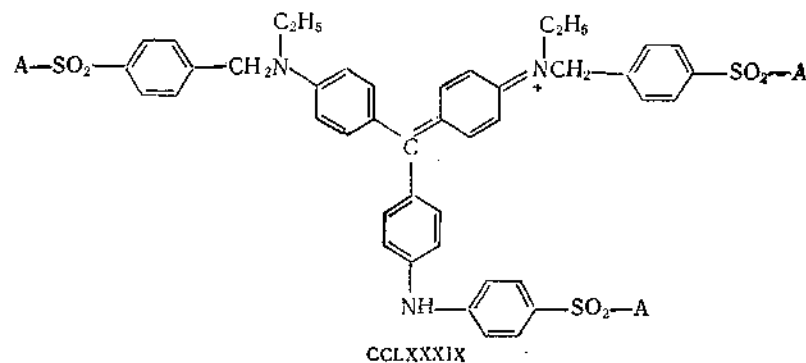
Раствор 50 г тетрафенилфталоцианина меди в 400 г хлорсульфоновой кислоты постепенно нагревают до 130—135°C и выдерживают при этой температуре 5 ч. Охлажденный раствор затем

перемешивают со смесью 2500 г льда и 1500 г воды и осадок отфильтровывают и промывают ледяной водой. Влажный краситель замешивают в пасту с 300 г льда и 200 г воды и добавляют к ней растворы 21 г 2-хлор-6-аминотиазола в 350 г ацетона и 5 г пиридина в 50 г воды при энергичном перемешивании. Реакцию среды поддерживают нейтральной в течение 50 ч добавлением 10%-го бикарбоната натрия. Краситель затем высаливают 200 г хлорида калия, фильтруют и сушат в вакууме при 45—50°C.

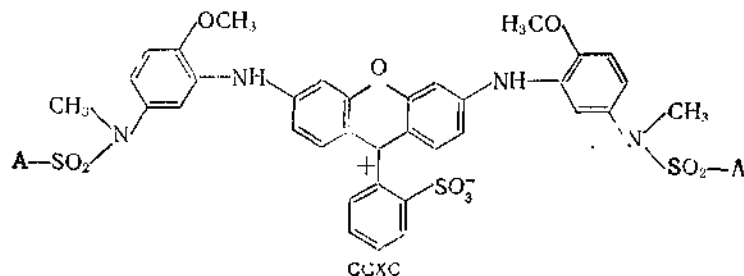
## ПРОЧИЕ АКТИВНЫЕ КРАСИТЕЛИ

По сравнению с широко распространенными азо-, антрахиноновыми и фталоцианиновыми красителями активные красители с другими хромофорными системами играют весьма незначительную роль. Ниже приводятся некоторые примеры таких соединений, встречающихся в патентной литературе, но без подробного описания их свойств.

Описан синий грифенилметановый активный краситель [203]

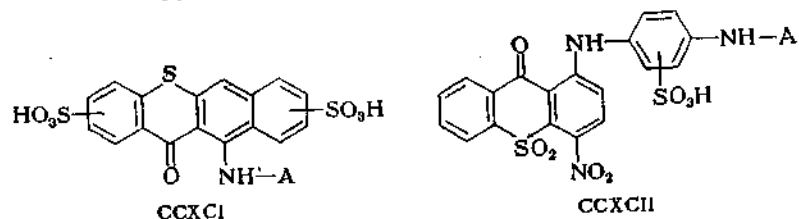


Примером активного фиолетового ксантенового красителя может служить [204]:

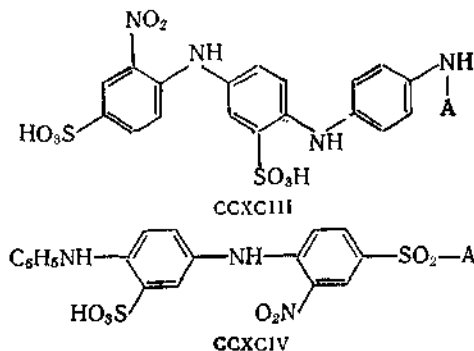




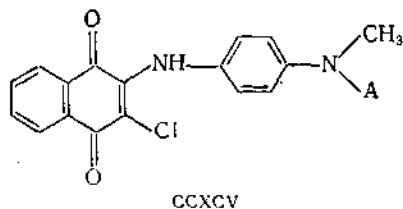
К этой же группе принадлежат производные гиоксанта [205]:



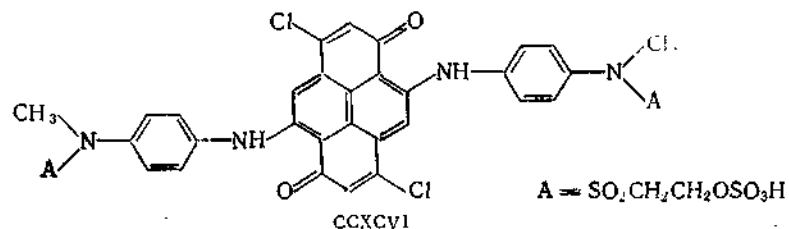
Они окрашивают в цвет хаки или в серовато-фиолетовые тона. Производные о-нитродиариламина дают коричневые окраски. В этом случае связь между красителем и активной составляющей осуществляется с помощью амино- или сульфонильных групп [206]



Коричневый активный краситель CCXCV является производным 1,4-нафтохинона [204]



Производные диаминопиренхинона применяют для синтеза зеленых активных красителей [204]



Производные димида перилентетракарбоновой кислоты дают красновато-синие активные красители [207]



## ЛИТЕРАТУРА

1. ICI, англ. пат. 785120; 785222 (1954). — 1a. ICI, авт. заявка ФРГ 1075245 (1957); BASF, фр. пат. 1194043 (1957); S, авт. заявка ФРГ 1258526 (1957). — 2. BASF, авт. заявка ФРГ 1056580 (1957). — 3. FBy, авт. заявка ФРГ 1186160 (1961). — 4. J. Heyna. In: Recent Progress in the Chemistry of Natural and Synthetic Colouring Matters and Related Fields (T. S. Gore et al., eds.), p. 473. Academic Press, New York, 1962. — 5. Fran, фр. пат. 1290839 (1960). — 6. S, пат. США 3158597 (1960). — 7. FBy, фр. пат. 1293555 (1960). — 8. H. R. Hensel, G. Lützel. Angew. Chem., 77, 303 (1965). — 9. CIBA, авт. заявка ФРГ 1112225 (1956); S, авт. заявка ФРГ 1215842 (1961); FBy, авт. заявка ФРГ 1191059 (1961); S, англ. пат. 916094 (1958). — 10. FBy, бельг. пат. 708454 (1966); CIBA, фр. пат. 1293764 (1960).

11. CIBA, авт. заявка ФРГ 1112225 (1956). — 12. DuP, пат. США 3184284 (1963). — 13. FH, авт. заявка ФРГ 1150163 (1960). — 14. CIBA, фр. пат. 1207925 (1957); голл. пат. 6606451 (1965); BASF, бельг. пат. 629647 (1962). — 15. BASF, бельг. пат. 583050 (1958); CIBA, бельг. пат. 666009 (1964); фр. пат. 89023/1447468 (1964). — 16. FBy, авт. заявка ФРГ 1191059 (1961); ICI, авт. заявка ФРГ 1066302 (1955). — 17. S, бельг. пат. 598831 (1960); ICI, фр. пат. 1198036 (1957). — 18. S, бельг. пат. 683619 (1965); фр. пат. 1233348 (1958). — 19. ICI, авт. заявка ФРГ 1066302 (1955); FH, бельг. пат. 663540 (1964); FBy, авт. заявка ФРГ 1243801 (1963); S, бельг. пат. 613757 (1961). — 20. FBy, авт. заявка ФРГ 1126544 (1959).

21. ICI, авт. заявка ФРГ 1469778 (1964). — 22. Gu, бельг. пат. 644495 (1963); ICI, фр. пат. 1252269 (1959). — 23. Gu, бельг. пат. 615776 (1961). — 24. CIBA, авт. заявка ФРГ 1075242 (1956). — 25. CIBA, бельг. пат. 571238 (1957). — 26. CIBA, авт. заявка ФРГ 1156908 (1959); бельг. пат. 614458 (1961); CFM, авт. заявка ФРГ 1095429 (1958); FBy, бельг. пат. 696650 (1966); CIBA, бельг. пат. 586569 (1959); швейц. пат. 387195 (1959). — 27. CIBA, швейц. пат. 358884 (1961); авт. заявка ФРГ 1066301 (1956); бельг. пат. 666009 (1964). — 28. BASF, бельг. пат. 662774 (1964). — 29. BASF, фр. пат. 1366250 (1952). — 30. ICI, бельг. пат. 617961 (1961); FH, пат. ФРГ 965902 (1949).

31. BASF, фр. пат. 1213545 (1957); ICI, пат. США 2964520 (1959). — 32. ICI, фр. пат. 1198036 (1957); 1346756 (1962). — 33. FBy, бельг. пат. 588834 (1959). DuP, пат. США 3040022 (1958). — 34. CIBA, швейц. пат. 350388 (1956); ICI, фр. пат. 1143176 (1954); CIBA, бельг. пат. 629952 (1962). — 35. CIBA, авт. заявка ФРГ 1110783 (1956); ICI, англ. пат. 970475 (1961); 995502 (1962). — 36. CIBA, авт. заявка ФРГ 1110783 (1956); ICI, авт. заявка ФРГ 1153842 (1958). — 37. CIBA, фр. пат. 1484357 (1965); FBy, бельг. пат. 707722 (1966). — 38. ICI, англ. пат. 797946 (1954); FBy, бельг. пат. 588834 (1959). — 39. FBy, авт. заявка ФРГ 1191059 (1961); бельг. пат. 619105 (1961). — 40. S, швейц. пат. 403131 (1960); бельг. пат. 620833 (1961).

41. CIBA, бельг. пат. 624821; FBy, авт. заявка ФРГ 1191059 (1961). — 42. Ас-па, бельг. пат. 666229 (1964); CIBA, бельг. пат. 637176 (1962). — 43. S, бельг.

пат. 666524 (1964); CIBA, авт. заявка ФРГ 1067151 (1956); бельг. пат. 637176 (1962). — 44. CIBA, авт. заявка ФРГ 1246907 (1961). — 45. CIBA, бельг. пат. 624403 (1961); фр. пат. 1483235 (1965); бельг. пат. 607178; 607259 (1960). — 46. CIBA, бельг. пат. 620899 (1961). — 47. CIBA, авт. заявка ФРГ 1110788 (1958). — 48. ICI, пат. ГДР 56574 (1965). — 49. ICI, фр. пат. 1472769 (1965). — 50. CIBA, бельг. пат. 581536 (1958); S, бельг. пат. 590879 (1959); англ. пат. 369855 (1960).

51. CIBA, бельг. пат. 588350 (1959). — 52. FBy, бельг. пат. 656341 (1963). — 53. ICI, англ. пат. 910849 (1960); авт. заявка ФРГ 1057707 (1954). — 54. CIBA, бельг. пат. 593030 (1959); S, пат. США 3133050 (1962); ССС, пат. США 3116293 (1958). — 55. FBy, авт. заявка ФРГ 1191059 (1961); CIBA, фр. пат. 1301494 (1962); ICI, бельг. пат. 592748 (1969). — 56. DuP, фр. пат. 1265526 (1960). — 57. S, швейц. пат. 340927 (1955); CIBA, бельг. пат. 563862 (1957). — 58. ICI, англ. пат. 1029211; 1029212 (1962); G, пат. США 3293238 (1963). — 59. S, бельг. пат. 578742 (1958); BASF, бельг. пат. 593868 (1959); FH, пат. ФРГ 960534 (1950). — 60. FH, бельг. пат. 629713 (1962); S, пат. США 3170911 (1959); FBy, фр. пат. 1480931 (1965); FH, фр. пат. 1534414 (1966).

61. S, бельг. пат. 578742 (1958); 666524 (1964); CIBA, бельг. пат. 604068 (1960). — 62. FBy, авт. заявка ФРГ 1419565 (1960). — 63. ICI, авт. заявка ФРГ 1019025 (1954). — 64. S, фр. пат. 1246743 (1958); FBy, бельг. пат. 631962 (1962). — 65. ICI, пат. США 2951071 (1958). — 66. CFM, авт. заявка ФРГ 1246905 (1962). — 67. ICI, авт. заявка ФРГ 1113050 (1958); CIBA, авт. заявка ФРГ 1101657 (1956). — 68. FBy, бельг. пат. 741344 (1968). — 69. Gy, швейц. пат. 460205 (1961); CIBA, авт. заявка ФРГ 1101657 (1956); S, швейц. пат. 370855 (1958). — 70. J. Panchartek, Z. J. Allan, J. Poskocil, Collect. Czech. Commun., 27, 268 (1962); CIBA, авт. заявка ФРГ 1112225 (1957).

71. S, бельг. пат. 590451 (1959); Fran, фр. пат. 1308044 (1961); ICI, бельг. пат. 591077 (1959). — 72. CIBA, швейц. пат. 350388 (1956); авт. заявка ФРГ 1151625 (1956); ICI, фр. пат. 1264022 (1959). — 73. Gy, бельг. пат. 654651 (1963). — 74. ICI, фр. пат. 1365387 (1962). — 75. S, англ. пат. 916094 (1958); ICI, англ. пат. 957445 (1961). — 76. S, англ. пат. 916094 (1958). — 77. ICI, англ. пат. 923887 (1959); фр. пат. 1264094 (1959). — 78. CIBA, швейц. пат. 350052 (1956); Gy, бельг. пат. 654651 (1963). — 79. ICI, швейц. пат. 228212 (1940); CIBA, англ. пат. 879642 (1959); авт. заявка ФРГ 1058467 (1957); BASF, бельг. пат. 573862 (1957); FH, англ. пат. 1033267 (1963). — 80. CIBA, бельг. пат. 693749 (1966); BASF, авт. заявка ФРГ 1127016 (1957).

81. BASF, авт. заявка ФРГ 1127016 (1957). — 82. S, пат. США 3158597 (1960). — 83. FBy, бельг. пат. 683357 (1965); авт. заявка ФРГ 1937361 (1969). — 84. CFM, авт. заявка ФРГ 1092144 (1958). — 85. ICI, пат. США 2892829 (1954); авт. заявка ФРГ 1103483 (1957); CIBA, герм. пат. 436179 (1923); ICI, авт. заявка ФРГ 1088633 (1957). — 86. E. Siegel, *Chimia* (Aarau) Suppl., p. 100 (1968). — 87. S, фр. пат. 1246743 (1958); швейц. пат. 370855 (1958). — 88. Gy, бельг. пат. 615215 (1961). — 89. ICI, бельг. пат. 568297 (1957); CIBA, фр. пат. 1203681 (1957); FBy, бельг. пат. 652741 (1963). — 90. FBy, фр. пат. 1480931 (1965); FH, авт. заявка ФРГ 1204762 (1960).

91. ICI, авт. заявка ФРГ 1469778 (1964); BASF, фр. пат. 1228601 (1958). — 92. ICI, авт. заявка ФРГ 1102319 (1958). — 93. FBy, бельг. пат. 707573 (1966). — 94. CIBA, бельг. пат. 617936 (1962); англ. пат. 959314 (1960). — 95. FH, пат. ФРГ 960534 (1950). — 96. ICI, англ. пат. 878726 (1959); FBy, фр. пат. 1388578 (1963). — 97. FH, авт. заявка ФРГ 1126542 (1958). — 98. S, авт. заявка ФРГ 1248189 (1961); FBy, авт. заявка ФРГ 1230944 (1963). — 99. FBy, авт. заявка ФРГ 1230944 (1963); FH, авт. заявка ФРГ 1126542 (1958). — 100. ICI, фр. пат. 1240423 (1958); англ. пат. 878726 (1959). — 101. S, бельг. пат. 608445 (1960); FH, бельг. пат. 652985 (1963).

101. FH, авт. заявка ФРГ 1126542 (1958). — 102. ICI, авт. заявка ФРГ 1135591 (1957); CIBA, герм. пат. 528166 (1927). — 103. Gy, авт. заявка ФРГ 1227587 (1960); ICI, авт. заявка ФРГ 1175809 (1959). — 104. FBy, бельг. пат. 619107 (1961); CIBA, авт. заявка ФРГ 1106896 (1957). — 105. ICI, авт. заявка ФРГ 1089098 (1957); 1175809 (1959). — 106. ICI, авт. заявка ФРГ 1135591 (1957). — 107. FBy, авт. заявка ФРГ 1186160 (1961). — 108. CIBA, авт. заявка ФРГ 1134169 (1958). — 109. S, авт. заявка ФРГ 1226729 (1960). — 110. Gy, бельг. пат. 596941 (1959); CIBA, авт. заявка ФРГ 1136437 (1958); FBy, бельг. пат. 619104 (1961); S, бельг. пат. 598831 (1960).

111. FBy, бельг. пат. 626035 (1961). — 112. Gy, бельг. пат. 596941 (1959); CIBA, авт. заявка ФРГ 1136437 (1958). — 113. FBy, авт. заявка ФРГ 1230944 (1963); Gy, бельг. пат. 597730 (1959). — 114. FBy, авт. заявка ФРГ 1230944 (1963). — 115. Gy, бельг. пат. 615215 (1961); FH, авт. заявка ФРГ 1126542 (1958); Kuhlmann, фр. пат. 87166/1290839 (1965); BASF, фр. пат. 1390080 (1963). — 116. ICI, авт. заявка ФРГ 1089098 (1957); бельг. пат. 569115 (1957). — 117. CIBA, авт. заявка ФРГ 1223971 (1960); Gy, англ. пат. 944300 (1960). — 118. FBy, бельг. пат. 642886 (1963); ICI, авт. заявка ФРГ 1156914 (1958); FBy, авт. заявка ФРГ 1186160 (1961). — 119. Gy, фр. пат. 1288305 (1960). — 120. Gy, голл. пат. 6410848 (1963); бельг. пат. 653180 (1963); FBy, голл. пат. 6607156 (1965); FH, бельг. пат. 686104 (1965).

121. S, швейц. пат. 473874 (1965). — 122. S, фр. пат. 1486850 (1965). — 123. S, фр. пат. 1468474 (1965); FBy, авт. заявка ФРГ 1298662 (1961). — 124. Gy, авт. заявка ФРГ 1112229 (1958); S, бельг. пат. 612668 (1961); FH, авт. заявка ФРГ 1233963 (1963); S, бельг. пат. 600169 (1960). — 125. CIBA, бельг. пат. 621676 (1961); 570122 (1957); S, авт. заявка ФРГ 1222607 (1961). — 126. FH, фр. пат. 1219489 (1958); FBy, фр. пат. 1293555 (1960). — 127. FBy, авт. заявка ФРГ 1218088 (1960). — 128. S, бельг. пат. 608445 (1960); CIBA, бельг. пат. 570122 (1957). — 129. FH, бельг. пат. 661236 (1964). — 130. Gy, бельг. пат. 597730 (1959); FH, авт. заявка ФРГ 1126542 (1958).

131. ICI, англ. пат. 878527 (1959); фр. пат. 1273224 (1959); S, авт. заявка ФРГ 1222607 (1961). — 132. CIBA, бельг. пат. 571893 (1957); авт. заявка ФРГ 1136437 (1958). — 133. ICI, англ. пат. 878527 (1959); 970120 (1961); Gy, бельг. пат. 615215 (1961); S, авт. заявка ФРГ 1226728 (1959). — 134. S, авт. заявка ФРГ 1226728 (1959); FBy, авт. заявка ФРГ 1202415 (1961); ICI, англ. пат. 985481 (1960); S, бельг. пат. 589104 (1959). — 135. CIBA, бельг. пат. 571893 (1957). — 136. CIBA, бельг. пат. 599581 (1960); S, авт. заявка ФРГ 1226728 (1959). — 137. S, авт. заявка ФРГ 1226729 (1960). — 138. CIBA, пат. США 2931794 (1957); S, бельг. пат. 618069 (1961); FH, фр. пат. 1219489 (1958). — 139. FBy, бельг. пат. 664682 (1964). — 140. ICI, бельг. пат. 636099 (1962).

141. CIBA, авт. заявка ФРГ 1112228 (1957). — 142. S, бельг. пат. 613106 (1961); ICI, англ. пат. 951471 (1961); Gy, фр. пат. 1288305 (1959). — 143. FBy, авт. заявка ФРГ 1116846 (1958). — 144. S, бельг. пат. 600169 (1960). — 145. Gy, бельг. пат. 654038 (1963). — 146. Gy, авт. заявка ФРГ 1155872 (1960); пат. США 3068219 (1959). — 147. S, бельг. пат. 620342 (1961); Gy, бельг. пат. 606068 (1961); S, бельг. пат. 615407 (1961). — 148. Gy, бельг. пат. 650328 (1963); 701656 (1966). — 149. S, бельг. пат. 600697 (1960). — 150. R. Pütter, In: *Houben-Weyl. Methoden der organischen Chemie*, 4 Aufl. Bd. X, Teil 3, S. 627. Thieme, Stuttgart, 1965. R. Wizinger, *Chimia* (Aarau) Suppl., p. 82 (1968); H. Baumann, H. R. Hensel, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 7, № 4 (1967).

151. Gy, бельг. пат. 701656 (1966). — 152. Gy, англ. пат. 1161006 (1966); бельг. пат. 727611 (1968). — 153. CIBA, авт. заявка ФРГ 1117245 (1956). — 154. FH, авт. заявка ФРГ 1268756 (1963). — 155. FH, пат. ФРГ 960534 (1950); 965902 (1949); бельг. пат. 655035 (1963). — 156. FH, англ. пат. 1013442 (1960). — 157. BASF, авт. заявка ФРГ 1441573 (1962). — 158. CIBA, авт. заявка ФРГ

1117245; 1128939 (1956). — 159. CIBA, фр. пат. 1498813 (1965). — 160. BASF, авт. заявка ФРГ 1198469 (1961); 1200980 (1961); S, швейц. пат. 401312 (1961).

161. BASF, фр. пат. 1268154 (1959). — 162. FH, бельг. пат. 655035 (1963); CIBA, авт. заявка ФРГ 1117245 (1956). — 163. FBy, авт. заявка ФРГ 1544506 (1964); англ. пат. 995795 (1961). — 164. S, фр. пат. 1238515 (1958); CFM, англ. пат. 1017616 (1962); CIBA, авт. заявка ФРГ 1644507 (1965); ICI, фр. пат. 1546109 (1966). — 165. CIBA, авт. заявка ФРГ 1644508 (1965); S, авт. заявка ФРГ 1218636 (1960). — 166. CFM, англ. пат. 1017616 (1962). — 167. FBy, бельг. пат. 622509 (1961); S, авт. заявка ФРГ 1297258 (1964). — 168. Gu, авт. заявка ФРГ 1148341 (1958). — 169. Gu, фр. пат. 1238515 (1958); 76971/1238515 (1958); ICI, англ. пат. 781930 (1954); 874508 (1955). — 170. Gu, фр. пат. 76971/1238515 (1958).

171. ICI, англ. пат. 781930 (1954). — 172. ICI, англ. пат. 874508 (1955). — 173. Gu, авт. заявка ФРГ 1150770 (1959); FBy, англ. пат. 995795 (1961). — 174. FBy, фр. пат. 1217738 (1958). — 175. FBy, англ. пат. 1147110 (1966). — 176. FBy, авт. заявка ФРГ 1419808 (1959); S, авт. заявка ФРГ 1227588 (1961). — 177. S, пат. США 2962497 (1958). — 178. CIBA, авт. заявка ФРГ 1222463 (1960); 1266423 (1962). — 179. ICI, авт. заявка ФРГ 1091259 (1956). — 180. FBy, авт. заявка ФРГ 1237242 (1958).

181. S, авт. заявка ФРГ 1215842 (1962); CIBA, авт. заявка ФРГ 1180868 (1956); ICI, фр. пат. 1471782 (1965); 1360036 (1963); авт. заявка ФРГ 1233521 (1961). — 182. CIBA, авт. заявка ФРГ 1180868 (1956). — 183. S, фр. пат. 1248155 (1958); CIBA, фр. пат. 1464923 (1964); S, англ. пат. 916094 (1958). — 184. J. Panchartek, Z. J. Allan, F. Mazik, Collect. Czech. Chem. Commun., 25, 2783 (1960). — 185. ICI, фр. пат. 1429819 (1964); S, фр. пат. 1248155 (1958). — 186. ICI, авт. заявка ФРГ 1202420 (1957). — 187. S, авт. заявка ФРГ 1100847 (1957). — 188. S, англ. пат. 990974 (1960). — 189. FH, авт. заявка ФРГ 1179317 (1960); фр. пат. 1462722 (1965). — 190. FH, авт. заявка ФРГ 1226731 (1962).

191. FBy, фр. пат. 1467293 (1964). — 192. FBy, бельг. пат. 689380 (1965); ICI, фр. пат. 1367010 (1962). — 193. FBy, авт. заявка ФРГ 1258525 (1957); бельг. пат. 668146 (1964); 716585 (1967). — 194. FBy, авт. заявка ФРГ 1258525 (1957). — 195. FBy, бельг. пат. 668146 (1964). — 196. S, фр. пат. 125937 (1959). — 197. FBy, англ. пат. 995795 (1961); BASF, авт. заявка ФРГ 1444573 (1962); авт. заявка ФРГ 1123065 (1959). — 198. ICI, авт. заявка ФРГ 1152493 (1956); 1202420 (1957). — 199. S, фр. пат. 1257937 (1959); ICI, авт. заявка ФРГ 1202420 (1957); бельг. пат. 645855 (1963); авт. заявка ФРГ 1152493 (1956). — 200. ICI, авт. заявка ФРГ 1192764 (1959); 1233521 (1961).

201. BASF, авт. заявка ФРГ 1061009 (1957). — 202. ICI, авт. заявка ФРГ 1202420 (1957); 1152493 (1956). — 203. FBy, авт. заявка ФРГ 1170898 (1957). — 204. FH, бельг. пат. 614415 (1961). — 205. FH, фр. пат. 1412793 (1963); 1448600 (1964). — 206. FBy, авт. заявка ФРГ 1544505 (1964); FH, пат. ФРГ 965902 (1949). — 207. FH, фр. пат. 87615/1412793 (1964).

## ПРИМЕНЕНИЕ И СВОЙСТВА АКТИВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Д. Хильдебранд

Отдел применения красителей фирмы Farbenfabriken Bayer A. G., Лeverкузен

### ВОЗНИКНОВЕНИЕ СВЯЗИ КРАСИТЕЛЯ С ВОЛОКНОМ

#### ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ВОЛОКНУ

##### Целлюлозные волокна

Ковалентная связь между молекулой красителя и волокном может образоваться только в тех случаях, когда волокно содержит группы, способные к замещению. Количество таких групп должно быть достаточно велико, чтобы обеспечить окраску в насыщенные тона, и взаимодействие их с красителем должно проходить в условиях проведения процесса крашения. Среди реакционноспособных групп волокна прежде всего можно назвать OH-, SH- и NH<sub>2</sub>-группы, содержащиеся в целлюлозных и белковых волокнах.

Впервые активные красители употребили для крашения шерсти, но впоследствии выяснилось, что лучше применять их для окраски целлюлозных волокон, так как и хлопок и вискозный штапель состоят из периодически повторяющихся отрезков, равноценных по своим физическим и химическим свойствам. Однородность волокна, действительно, является необходимым условием равномерного крашения активными красителями и любые различия в химических свойствах резко сказываются на процессе крашения.

Целлюлоза представляет собой нерастворимый в воде полисахарид, построенный из D-глюкозы. Ее молекулярная цепь, образующаяся при 1,4-конденсации β-D-глюкопиранозы, является полиатомным спиртом, содержащим в каждом элементарном звене по три способные к замещению OH-группы, одну первичную в положении 6 и две вторичные — в положениях 2 и 3 (строение целлюлозы см. т. IV, гл. I).

Способность целлюлозы к замещению, рассчитанная на три гидроксильные группы в каждом элементарном звене ангидроглюкозы, должна соответствовать 18,5 моль на 1 кг волокна. Но практически эта величина намного ниже теоретического значения. Ее называют «степень насыщенности» и выражают в процентах от теоретической способности к замещению. Объемистые молекулы красителя способны проникать только в аморфные участки

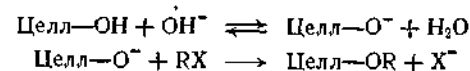
волокна [1, 2]. Поэтому число гидроксильных групп целлюлозы, способных вступать в реакцию с активными красителями, значительно меньше их теоретического числа. Хант и его сотрудники [3] установили, что в хлопковом пухе площадь аморфных участков, которая доступна для красителей, равна 71 м<sup>2</sup>/г. Они определили также, что размеры пор составляют 16 Å при набухании от действия воды и 20 Å — при набухании от действия щелочи.

Портер и Шрайбер [4] установили, что мицеллярная поверхность равна 15 м<sup>2</sup>/г (адсорбция азота из смеси азота с гелием), а для химически модифицированного хлопка эти величины оказались ниже. Размер пор составляет 50 Å.

Поверхность волокна, доступная для красителей, возможно, идентична межмицеллярной поверхности, площадь которой удалось определить с помощью различных методов: сорбции мода [5—8], измерения адсорбции газов [9], инфракрасной спектроскопией адсорбентов [10] и рентгеновским анализом. Эта поверхность (или аморфная зона) волокна составляет 5—14% от общей поверхности и, с точки зрения топологии волокна, должна соответствовать активной поверхности полимерных материалов, применяемых для отделки, и поэтому химическую модификацию целлюлозного волокна можно изучать теми же методами [11]. Место химического связывания красителя еще не уточнено с помощью электронного микроскопа [12]. Набухание волокна влияет на топологию реакции красения, в процессе набухания реакционная способность целлюлозы возрастает [13—15], а после термической обработки она снижается [16—18], так как при нагревании межмицеллярные промежутки уменьшаются. Например [19], в волокне, набухшем от действия воды, в химические реакции способно вступить 14% гидроксильных групп, а в высушенном в жестких условиях (сушка «шок-методом») — всего 0,9% (измерение проводилось с помощью этилата таллия).

Еще до появления активных красителей было хорошо известно, что целлюлоза в гетерогенной среде способна реагировать как алифатический спирт, образуя простые и сложные эфиры [20—26]. Реакции алкилирования и ацилирования целлюлозы с помощью нерастворимых в воде алкилирующих и ацилирующих агентов проводят в довольно ограниченном числе растворителей, например ацетоне, бензоле, диоксане или системах с низким содержанием воды. Взаимодействие целлюлозы с цианурхлоридом, в результате которого был получен первый активный краситель, подробно описали Халлер и Хаккендорн [27—35], а также и другие авторы [36]. Реакции с активными галогенированными или сернокислыми эфирами проходят в водно-щелочной среде при сравнительно низких температурах, но они могут проходить также и в условиях запаривания или термофиксации сухим теплом [37]. Концентрация щелочи, требующаяся для проведения этих реакций, зависит главным образом от реакционной способности данной активной си-

стемы. Реакция эта, подобно реакции Шоттен-Баумана, является бимолекулярным нуклеофильным замещением аниона целлюлозы  $\text{Целл} - \text{O}^-$  [38]. В приведенном ниже уравнении R — замещающая группа, а X — лабильный атом или группа, которая обменивается на анион целлюлозы:



Степень замещения показывает, насколько может измениться тонкая структура волокна в результате реакции. В каждом случае сначала замещение проходит в аморфной зоне [39, 40].

Вступающий в реакцию агент образует с целлюлозой простые или сложные эфиры. Три гидроксильные группы ангидроцеллюлозы обладают различной реакционной способностью [41]. Проведенные исследования показали, что гидроксильная группа при C<sup>2</sup> образует главным образом простые эфиры, а при C<sup>6</sup> — сложные. Определение активности первичных и вторичных гидроксильных групп регенерированной целлюлозы в реакциях гетерогенного и гомогенного ацетилирования (проводившееся с помощью трифенилметанового метода) [42, 43] показало, что при гомогенном ацетилировании в первую очередь замещаются первичные гидроксильные группы. При гетерогенном ацетилировании в начальной стадии первичные и вторичные OH-группы примерно одинаково активны, но по мере прохождения реакции активность первичных групп возрастает. Наиболее реакционноспособным обычно является положение 2 [44]. Поэтому при замещении целлюлозы алифатические активные группы взаимодействуют с гидроксилом у C<sup>2</sup> [45]. Если активные системы обладают большим объемом, то вступление в положение 2 может быть связано с пространственными затруднениями и тогда реакция проходит главным образом в положение 6. Обычно это относится к образованию сложных эфиров. Вегманн [46] сообщает, что производные триазина реагируют только с гидроксилом при C<sup>6</sup>. В работе [47] проведены фундаментальные исследования реакции активных красителей с первичными и вторичными OH-группами. Сравнивались скорости реакций ди- и монохлортриазиновых красителей с первичными и вторичными спиртами в водно-щелочной среде и оказалось, что дихлортриазиновые красители вступают в реакцию с первичными гидроксильными группами в 3,7—7,2 раз быстрее, чем с вторичными, а монохлортриазиновые — в 13,4—15,2 раз. Так как дихлортриазиновые красители значительно активнее монохлортриазиновых, то с повышением реакционной способности активных групп должна расти и степень замещения вторичных OH-групп.

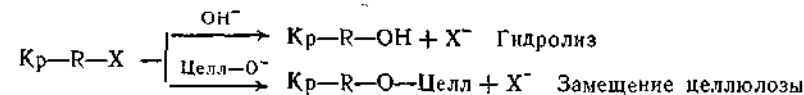
Определение места замещения целлюлозы с помощью отделения соответствующих окрашенных фрагментов оказалось очень трудным из-за вторичного расщепления связи глюкозы с красителем.

Эти трудности могут быть преодолены только применением специальных активных систем.

Для изучения взаимодействия активных красителей с углеводами, независимо от специфических условий реакции красителя с волокном, разные авторы [47—50] провели ряд экспериментов на моделях целлюлозы, т. е. с растворимыми полиатомными спиртами, сахарами и крахмалом. Чаще всего в качестве модельных соединений применяют сорбит, маннит и гликозиды, у которых соотношение первичных и вторичных ОН-групп такое же, как в целлюлозе. D-глюкоза и целлобиоза содержат по одной дополнительной гликозидной гидроксильной группе, которая у целлюлозы отсутствует или имеется в весьма незначительном количестве в концевой группе. Поэтому Баумгарте [51] избрал в качестве моделей  $\alpha$ -метилгликозид, содержащий только одну первичную и три вторичные ОН-группы, и  $\alpha$ -метил-D-изорамнозид, у которого в положении 6 нет ОН-группы. При проведении этих исследований он использовал также глюконовую и сахарную кислоты. Продукты реакции хлортриазиновых и акриламидных красителей со всеми модельными сахарами подвергались хроматографическому анализу, результаты которого показали, что и первичные и вторичные гидроксильные группы углеводов способны вступать в реакцию с активными красителями. Единственным соединением, не вступившим в реакцию с красителем, оказалась сахарная кислота (см. также [52]). На основании этих данных было сделано заключение, что с вторичными гидроксильными группами реакция не проходит [46]. Инертность альгинатов натрия по отношению к активным красителям имеет большое практическое значение, так как благодаря этому их можно применять в качестве загустителей в процессах печатания и для крашения на плюсовках. Инертность альгинатов объясняют тем, что отрицательный заряд карбоксильного аниона препятствует адсорбции анионов красителя [53].

С этим согласуется способность недиссоциированного волокна из альгината кальция вступать в реакцию с активными красителями [52, 56] подобно другим полимерам, содержащим гидроксильные группы, например поливинилового спирту [54, 55]. Таким образом, активные красители способны в щелочной среде реагировать с различными алифатическими гидроксисоединениями. Этот факт имеет чрезвычайно важное значение не только для понимания химии целлюлозы как способного окрашиваться субстрата, но и для оценки побочных реакций, которые проходят в тех случаях, когда активные красители применяют вместе с загустителями из крахмала, отделочными средствами или в присутствии продуктов деструкции целлюлозы и разбавителей для смесей красителей, а также вспомогательных средств, содержащих спиртовые группы. Неожиданной оказалась возможность проводить химическую модификацию целлюлозы в водной среде, так как считалось, что активная компонента будет вступать в реакцию с водой. Даже после

появления множества работ [46, 57—59], в которых было показано, что можно окрашивать целлюлозные волокна водорастворимыми активными красителями в водно-щелочной среде с удовлетворительной прочностью к стирке, не было дано единого ответа на вопрос, почему большая часть активного красителя вступает в реакцию не с водой, а с целлюлозой:



Сначала было предположено, что рН волокна значительно выше, чем рН красильного раствора, а в щелочной среде скорость реакции с целлюлозой резко повышается. Однако эта гипотеза была отвергнута после опубликования статьи Самнера [60] о механизме сорбции щелочи целлюлозой. Тогда появилось предположение о том, что краситель предпочтительно вступает в реакцию с целлюлозой вследствие более высокой концентрации ионов Целл—O<sup>-</sup>, чем ионов ОН<sup>-</sup>, так как константа диссоциации целлюлозы выше, чем константа диссоциации воды [61—63]. По мнению Цоллингера [64—66] частица красителя, связывающаяся с волокном, обладает пониженной способностью к гидролизу из-за пространственных затруднений. Другие авторы [49, 58, 67] объясняют преимущественное протекание реакции красителя с волокном, а не с водой, более высокой нуклеофильностью алифатической гидроксильной группы по сравнению с водой. Это предположение подтверждается опытами, проведенными на моделях целлюлозы в водно-щелочной среде Доусоном, Ферном, Престоном и др.

Скорость реакции с метиловым спиртом в 12,7 раз превышает скорость гидролиза, а с этиловым спиртом — в 7,4. Аналогичные результаты получены в работе [68]. Скорости реакций со спиртами и водой у разных красителей различны, но во всех случаях алкоголиз проходит значительно быстрее, чем гидролиз (см. табл. III.1, рис. III.1).

Во время реакции крашения происходит обмен лабильной группы, например Cl<sup>-</sup>, на Целл—O<sup>-</sup> или ОН<sup>-</sup>, или же Целл—O<sup>-</sup> и ОН<sup>-</sup> присоединяются к активированному винильному соединению [69]. Если молекула активного красителя, содержащего электрофильную группу, входит в сферу действия реакционноспособ-

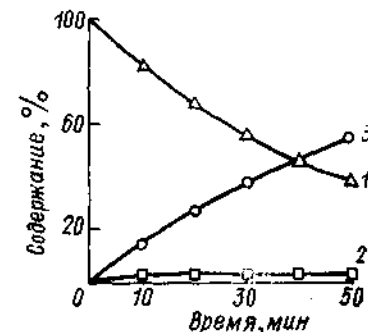


Рис. III.1. Взаимодействие Левафиксового ярко-красного Е-2В с сорбитом: 1 — исходный краситель; 2 — продукт гидролиза; 3 — продукт реакции с сорбитом [70].

ной Целл—О<sup>-</sup>, то реакция проходит в 100 раз быстрее, чем с ОН<sup>-</sup> [70]. Поэтому замещение целлюлозы в водной среде является кинетически контролируемой реакцией, основанной на более высокой нуклеофильности R—O<sup>-</sup>-группы, содержащей алифатический заместитель.

Таблица III.1

Константы скорости реакции соединений, содержащих ОН-группы, с Левафиксовым ярко-красным Е-2В в щелочном растворе

$k$  — константа скорости реакции красителя псевдопервого порядка;  $k'$  — бимолекулярная константа, учитывающая концентрацию нуклеофильного партнера реакции

Соединение	Концентрация спирта, моль/л	Расход 0,1 н. NaOH, мл	Время, мин	$k'_{\text{спирта}}/k_{\text{воды}}$	$k_{\text{спирта}}/k_{\text{воды}}$	$k_{\text{спирта}} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$
Вода	—	13,2	60	—	—	0,0015
Метанол	1	46,4	60	3,3	178	0,27
Этанол	1	28,0	60	1,1	59	0,089
Пропанол	1	27	60	1	53	0,08
Бутанол	1	24	60	0,8	41	0,061
Сорбит	1	69,4	15	20	910	1,4
Крахмал	0,1	—	—	13,3	600	0,9

Однако реакция активного красителя с целлюлозным волокном в водном растворе возможна только в том случае, если на волокне создается достаточно высокая равновесная концентрация красителя для того, чтобы частицы, вступившие в реакцию с волокном, могли быстро заменяться новыми частицами красителя из ванны. Это значит, что краситель должен адсорбироваться волокном из ванны, т. е. он должен обладать субстантивностью [71—72]. Это второе необходимое условие реакции между красителем и волокном. Но волокно не только должно выбирать краситель из раствора, но оно должно также способствовать диффузии красителя в межмицеллярную зону. Поэтому реакционная способность целлюлозы зависит не только от числа реакционных центров и высокой нуклеофильности по сравнению с водой, но и от субстантивности красителя и возможности для частиц проникать в волокно при низких температурах, т. е. от степени набухания волокна и его способности адсорбировать краситель при низких температурах. Однако можно наносить на волокно и несубстантивный краситель и затем фиксировать его запариванием или термофиксацией. Таким образом, можно заставить целлюлозу вступать в реакцию и с менее активными системами. Активность целлюлозы повышают также с помощью соединений, разрушающих водородные связи и поэтому способствующих проникновению красителя в межмицеллярное пространство [73]. Реакционная способность целлюлозы увеличивается также при повышении концентрации Целл—О<sup>-</sup> в волокне. Поэтому мерсеризованный хлопок легче вступает в реакцию с активными красителями, чем хлопок, не подвергавшийся обработке, и часто для создания оптимальных усло-

Таблица III.2

Степень насыщения подвергнутой противосминаемой отделке целлюлозы красителем С1 Активным красным 41 при крашении из ванны с большим модулем

2% красителя, 20 г/л кальцинированной соды, 50 г/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 49 °С, 2 ч на каждой стадии.

Соединение	Катализатор	Способ фиксации	Степень насыщения		
			% от насыщения необработанного волокна	моль/100 г волокна	г чистого красителя/100 г волокна
Диметилдигидроксиэтиленмочевина	200 мл/л HCl, 10 г/л NH <sub>4</sub> Cl	Кислотное влажное структурирование	73	0,0046	3,5
Диметилдигидроксиэтиленмочевина	200 мл/л HCl, 10 г/л NH <sub>4</sub> Cl	То же	110	0,0069	5,3
Диметилдигидроксипропиленмочевина	200 мл/л HCl, 10 г/л NH <sub>4</sub> Cl	»	105	0,0066	5,1
Эпихлоридрин	15% NaOH в плюсовочном растворе	Щелочное влажное структурирование	380	0,0240	18,2
Диметилпропиленмочевина	15 г/л ZnCl <sub>2</sub>	5 мин при 150 °С	70	0,044	3,3
Триметилмеламин	10 г/л (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	То же	47	0,0029	2,2
Карбамидная смола	10 г/л (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	»	93	0,0058	4,4
Без обработки	—	—	100	0,0063	4,8

вий реакции красителя с волокном хлопок обрабатывают щелочью. Если одновременно применяют детергенты, смачивающие средства и эмульгаторы, то получают обезжиренное и хорошо смачиваемое волокно, т. е. имеющее более высокую степень набухания, что облегчает проникновение частиц активного красителя в целлюлозу. Однако оптимальные условия реакции красителя с волокном не будут выполняться, если ОН-группы целлюлозы после химической обработки, например противосминаемыми агентами, потеряют способность к замещению [74] (табл. III.2). Кроме того, волокно, окрашенное активным красителем и затем обесцвеченное, может настолько потерять свою реакционную способность, что новое окрашивание его становится чрезвычайно трудным или даже невозможным. На взаимодействие красителя с целлюлозой неблагоприятно влияет также присутствие низкомолекулярных гликозидов, например шликты или отделочных средств, содержащих шелуху семян хлопчатника или просто гидроксильные группы, так

как в этих случаях ОН-группы более доступны и краситель вступает с ними в реакцию в первую очередь. Предварительная обработка волокна окислителями или обычное отбеливание улучшают окрашиваемость, однако действие окислителей в более жестких условиях отрицательно сказывается на закреплении активных красителей. Например, Стоунхилл [75] обнаружил, что степень фиксации красителя снижается в зависимости от глубины окисления при проведении текстильной печати ди- и монохлортриазиновыми красителями. Влияние предварительной обработки тем более заметно, чем менее активен краситель. На основании проведенных экспериментов был сделан вывод, что дихлорсодержащий активный краситель может реагировать с вторичными ОН-группами, так как на его способности взаимодействовать с волокном мало сказывается блокирование положения 6 в результате окисления.

Реакции красителя с волокном мешают ионы щелочно-земельных или тяжелых металлов, которые осаждают активный краситель в виде нерастворимых агрегатов.

### Белковые и полиамидные волокна

Белковые волокна — это шерсть и другие животные волокна (например, мохер), регенерированные белковые волокна и натуральный шелк. В отличие от синтетических полиамидных волокон они состоят из различных мономеров [76—79] и содержат группы с разной реакционной способностью по отношению к активным красителям (табл. III.3). Все белковые волокна имеют одну основную цепь с концевыми группами  $-\text{NH}_2$  и  $-\text{COOH}$ . Длина молекулярной цепи и доступность Н-, ОН- и SH-групп в боковых цепях ( $R^1$ ) делает участие концевых групп в реакции с красителем незначительным (по сравнению с синтетическими полиамидами).

В состав боковых цепей входят следующие группы (в моль/ $10^5$  г шерсти):

Кислотные . . . . .	65	Амидные . . . . .	81
Основные . . . . .	82	Серусодержащие . . . . .	104
Фенольные . . . . .	26	Углеводные . . . . .	351
Спиртовые . . . . .	152		

Из них с активными красителями способны реагировать: гидроксильная группа серина и треонина, SH-группа цистеина, фенольная группа тирозина,  $\text{NH}_2$ -группа лизина, гуанидиновая группа аргинина и NH-группа гистидина, см. также [80—83]. 100 кг шерсти содержат 108 экв спиртовой ОН-группы, 3 экв SH-группы, 26 экв фенольной ОН-группы, 16,3 экв  $\text{NH}_2$ -группы и 5,3 экв NH-группы, способных вступать в реакцию с активными красителями. Из-за плотной кристаллической структуры натуральных белковых волокон краситель способен взаимодействовать только с аморфной зоной белка (то же наблюдается и при кра-

шении целлюлозных волокон). Но аморфную часть белка составляют сегменты, в которых большая часть реакционноспособных аминокислот локализована.

Таблица III. 3  
Аминокислотный состав натуральных полиамидных волокон  
(в г/100 г волокна)

Аминокислота	Фиброин натурального шелка	Кератин меринской шерсти	Мохер	Казеин
Глицин	39,9	5,2	4,9	2,1
Аланин	31,6	3,7	4,0	3,4
Валин	2,6	5,0	7,8	5,7
Лейцин	0,7	7,6	7,3	8,0
Изолейцин	—	3,1	3,6	6,0
Пролин	0,6	7,3	6,4	8,7
Фенилаланин	1,1	3,4	3,9	4,8
Аспарагиновая кислота	2,6	6,7	7,2	7,0
Глутаминовая кислота	1,9	15,0	15,5	21,0
Лизин	0,7	2,8	3,2	8,2
Аргинин	0,9	10,5	8,6	4,0
Гистидин	0,3	0,9	1,1	3,0
Серин	12,8	9,0	7,8	6,3
Треонин	1,1	6,6	5,8	4,5
Тирозин	10,9	6,4	3,5	7,3
Цистин	0,1	11,3	9,7	0,4
Цистеин	—	0,35	0,37	—
Метионин	2,59	0,6	—	2,6
Триптофан	0,4	2,1	—	2,0

Благодаря тому, что кристаллическая часть шерсти имеет спиральную структуру, а строение шелка напоминает плоскую решетку [85], в аморфной зоне происходит накопление боковых цепей, часто занимающих большое пространство (схема 1). В ней находится не только большая часть реакционноспособных групп, но и связанная химически вода, необходимая в качестве среды и для реакции и для диффузии. Совершенно очевидно, что требованием, которое предъявляется субстрату, кроме способности вступать в реакцию, является доступность реакционных центров волокна для молекул красителя в условиях крашения. В то время как в шелк краситель проникает почти беспрепятственно, попадание его молекул в шерсть затруднено защитным слоем — кутикулой, обволакивающей волокно [86]. Кутикула необходима для способности волокна свойлачиваться и ее удаление в процессе окислительной противосвойлачивающей отделки повышает доступность волокна для красителей.

Реакция между красителем и волокном обязательно связана с адсорбцией, которая у белковых волокон, в отличие от целлюлозных, включается в механизм крашения и зависит от pH. Адсорбция молекул красителя, содержащего сульфогруппы, должна

проходить в кислой среде для обеспечения хорошего выхода на олокло. С другой стороны, для образования иона Целл—O<sup>-</sup>, необходимого для реакции с красителем, требуется pH между 8 и 9. При таких условиях способность анионного красителя проникнуть отрицательно заряженное волокно чрезвычайно низка. Более

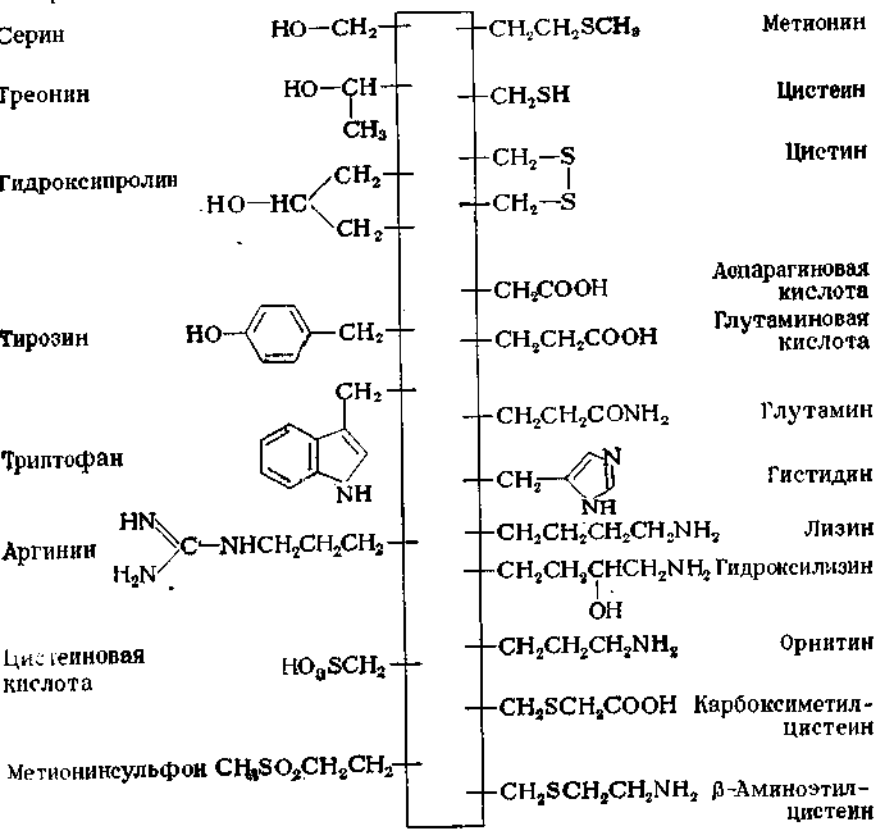


Схема 1. Функциональные боковые цепи в белках.

того, щелочные красильные растворы, особенно при температурах выше 45 °С, могут вызвать разрушение цистиновых мостиков шерсти, т. е. серьезное повреждение волокна [87, 88].

Однако реакцию, которая началась в кислой среде процессом адсорбции, можно завершить повышая pH, например обработкой аммиаком в мягких условиях. В структуре шелка нет цистиновых мостиков и содержание аминогрупп в нем значительно ниже, чем в шерсти, оно составляет всего 4,1 экв NH<sub>2</sub> на 100 кг волокна. Реакция шелка с активными красителями может происходить в слабо-щелочной среде за счет OH-групп серина, имеющих

в большом количестве (75 экв на 10<sup>5</sup> г волокна). Нуклеофильность NH- и NH<sub>2</sub>-групп выше, чем OH-групп, и поэтому они способны взаимодействовать в слабо-кислой среде (уксусная или муравьиная кислота) со многими активными группами. Количество свободных NH- и NH<sub>2</sub>-групп должно быть достаточным для завершения реакции за короткий промежуток времени. Высокоактивные красители способны реагировать с волокном даже в сернокислотной среде, т. е. при кислотном pH. Благодаря высокой нуклеофильности SH-группа также легко вступает в реакцию с активными группами [89]. Активность красителей по отношению к другим белковым соединениям типа коллагена [90, 91], желатины [92, 93], гистологического материала [94] или живого белка зависит от тех же функциональных групп.

Для изучения условий реакции между белками и активными красителями были проведены модельные реакции с аминокислотами и их производными [95—101]. При этом использовались главным образом дихлор- и монохлортриазиновые, а также хлор-ацетильные, акриламидные и винилсульфоновые красители. С помощью методов хроматографического анализа была сделана попытка выяснения, проходят ли при определенных условиях реакции между красителями и растворенными в воде модельными соединениями [102].

Проводилось также изучение поведения белковых волокон при крашении активными красителями с помощью определения концевых групп и полного анализа аминокислот в окрашенном волокнистом материале [98—101, 103—110]. Основой всех экспериментов служило динитрофенилирование [111] шерсти, шелка и полиамидных волокон [112—116]. Спикмен первый описал метод определения аминогрупп лизина в шерсти с помощью реакции с 2,4-динитрофторбензолом [117].

Целью всех этих исследований было доказательство существования ковалентной связи между активным красителем и белковым волокном и идентификация замещенных групп волокна. Полученные результаты показали, что количество замещенных групп в волокне зависит от структуры и реакционной способности активных групп, а также от условий реакции. Манчестер [118] первым доказал образование поперечных связей при крашении шерсти бифункциональными красителями, производными триазина, которые были ранее описаны Цаном [119, 120], Александром [121] и Ратом [122] в сообщениях о взаимодействии шерсти с би- и полифункциональными активными системами. Первичные и вторичные аминогруппы, например в глицине и *N*-ацилгистидине, способны вступать в реакцию в слабокислой среде, а алифатические OH-группы, например в *N*-бензилсерине, — только при pH выше 10. По данным Вегманна [110], аминогруппы в кислой среде реагируют тем легче, чем выше их основность. При pH 4 на шерсти, подвергавшейся восстановительной обработке, закрепляется больше



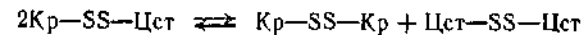
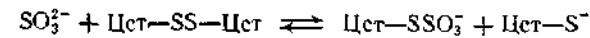
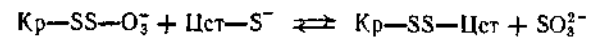
красителя, а на окисленной — меньше, чем на необработанной шерсти. При крашении акриламидными красителями реакция с SH-группами проходит, по-видимому, при pH 4 [99], а с аминогруппами — при pH выше 5. Но с более высокоактивными красителями аминогруппы реагируют и при значениях pH ниже 5 [123]. Взаимодействуют с активными красителями и фенольные группы тирозина. С помощью модельных реакций удалось установить, что в процессе крашения участвуют SH-, фенольные OH- и NH-группы, а гидроксильная группа серина с красителями не реагирует. Остерло [104] с помощью 10%-х выкрасок шерсти Ремалановым ярко-синим R установил, что в реакцию с красителем вступают концевая аминокислота аланин, аминогруппы аспарагиновой и глутаминовой кислот, глицина и серина, а внутренние аминокислоты цистеин, лизин и тирозин реагируют только в функциональных боковых цепях.

Наоборот, Хорнуфф и Флат [98], проводя опыты с триазиновыми красителями, определили, что другая концевая аминокислота — валин — вступает с ними в реакцию, а аспарагиновая и глутаминовая кислоты — нет. Они обнаружили, что в боковых цепях реагируют аргинин и гистидин, но не лизин. Хилле [105] считает активными центрами в боковых цепях гистидин, серин и цистеин, а Дербишир и Тристрам [108], работавшие с акриламидными красителями, что в реакцию вступает только свободная аминогруппа связанного лизина. Они не могли полностью исключить реакцию с цистеином из-за низкого содержания его в шерсти. Возможную реакцию с имидазольной группой гистидина изучить не удалось, так как не смогли подобрать соответствующую модель, а проведенные Муром и Стейном анализы не дали никаких результатов. Реакцию с концевыми аминогруппами также не исследовали, так как их количество настолько мало, что они не могут оказать заметного влияния на результаты крашения.

В отличие от данных, полученных при применении акриламидных красителей, при крашении шерсти хлорацетиламидными красителями, не содержащими металла, было обнаружено взаимодействие с цистеином и с имидазольным кольцом. В недавно опубликованной статье [124] о свойствах необработанной, частично восстановленной и окисленной шерсти, окрашенной винилсульфоновыми и акриламидными красителями, сообщалось, что в необработанной шерсти с красителем реагируют почти исключительно ε-аминогруппы лизина, кроме тиольных групп, имеющих в незначительном количестве. При крашении частично восстановленной шерсти наблюдалось очень интересная реакция с SH-группами цистеина в кислой среде и при сравнительно низких температурах.

Красители с тиосульфатными активными группами связываются с шерстью, во всяком случае первоначально, через цистеиновые группы. При этом цистеин (Цст) действует как катализатор. По

завершении реакции краситель уже не связан с шерстью, но остается на волокне в виде нерастворимого пигмента [125, 126]



Химическая модификация волокна приводит к изменению количества способных к замещению групп, т. е. к изменению реакционной способности волокна по отношению к активным красителям. На свойства шерсти сильно влияет воздействие света и погоды перед стрижкой овец, изменяющее химические свойства кончиков шерсти по сравнению с остальным волокном и приводящее к разделению шерстяного волокна на участки, обладающие различной реакционной способностью [127].

Можно привести и другие примеры химического и физического воздействия на волокно, влияющего на его поведение по отношению к активным красителям. Это — мыльно-щелочная мойка шерсти, запаривание, карбонизация, окислительное и восстановительное отбеливание, обесцвечивание бракованных выкрасок, хлорирование, дезаминирование и, наконец, замещение с помощью ацилирующих и алкилирующих агентов. Такие обработки шерсти могут увеличить или уменьшить количество реакционных центров, необходимых для взаимодействия с активными красителями. При крашении волокон из смесей шерсти различного происхождения или подвергавшейся различным обработкам, трудно получить ровные и воспроизводимые окраски.

Изложенное выше может относиться и к реакции между активными красителями и синтетическими волокнами. При этом важнейшей является аминогруппа, которая может быть концевой, как в случае поликапролактама или гексаметиленадипинамида, или находиться в боковой цепи, как в мераклоне (полипропилен, модифицированный основаниями). Однако способность этих волокон связываться с красителем невелика, так как содержание аминогрупп в них значительно ниже, чем в природных волокнах (в найлоне оно составляет всего 3,7 эквивалентов на  $10^5$  г волокна). Это означает, что даже незначительные расхождения в количестве концевых групп легко могут привести к неравномерным окраскам. Механизм адсорбции красителей, содержащих сульфогруппы, представляет собой ионный обмен, а для активных дисперсных красителей (проциниловые красители фирмы ICI) он сводится к процессу растворения. Так как здесь нет связей, чувствительных к действию щелочи, крашение можно проводить в щелочной среде. Можно также проводить заключительную щелочную обработку.

## ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К КРАСИТЕЛЮ

### Активность

**Количественная оценка и определение.** Активность по отношению к волокну — характерное свойство каждого активного красителя. Для ее количественной оценки может служить скорость гидролиза при определенных рН и температуре [47, 49, 61—63, 67, 68, 70, 128—143]. Константу скорости гидролиза  $k_w$  рассчитывают при постоянном рН и температуре, как реакции псевдопервого порядка. Такой способ измерения активности действителен только для красителей, вступающих в реакцию с целлюлозой в щелочной среде, так как между активностью красителя по отношению к аминогруппам в кислой среде и константой скорости гидролиза, определенной в щелочной среде, обычно не существует постоянной зависимости. До настоящего времени не удалось предложить простой и универсальный метод определения активности красителя по отношению к шерсти, но можно получить представление о ней путем сравнения скоростей реакции красителя с шерстью и с соответствующим модельным соединением, например какой-нибудь аминокислотой. Определение константы гидролиза  $k_w$  как критерия активности красителя в водно-щелочной среде основано на уравнении для бимолекулярных реакций, которое считают действительным для большинства активных систем.

Согласно этому уравнению уменьшение концентрации активного красителя в красильном растворе со временем ( $-d[R]$ ) пропорционально концентрации красителя  $[R]$  и концентрации гидроксильных ионов  $[OH^-]$ :

$$-\left(\frac{d[R]}{dt}\right)_T = k_w [R] [OH^-] \quad (1)$$

Если реакция проходит при постоянном рН, то можно величину  $[OH^-]$  включить в константу  $k_w$  и тогда уравнение приобретает вид:

$$-\left(\frac{d[R]}{dt}\right)_{T, \text{ рН}} = k_w [R] \quad (2)$$

Величину  $k_w$  определяют интегрированием уравнения (2):

$$-\int_0^t \frac{d[R]}{[R]} = k_w \int_0^t dt \quad (3)$$

$$[R] = [R]_0 \exp(k_w t) \quad (4)$$

$$k_w = \frac{2,3}{t} \lg \frac{[R]_0}{[R]_0 - x} \quad (5)$$

где  $[R]_0$  — количество активного красителя при  $t=0$  ( $[R]_0 = 100\%$ );  $x$  — количество красителя, вступившего в реакцию за время  $t$ .

По уравнению (5) легко высчитать  $k_w$ , если  $[R]_0$  и  $x$  можно определить с помощью анализа.

Для этой цели обычно применяют метод, состоящий в хроматографическом разделении исходного продукта и гидролизата и количественном измерении полученных соединений на спектрофотометре [47, 133]. Фотометрическое определение проводят в изобестической точке (рис. III.2) на элюатах экстрагированных участков или непосредственно на бумаге, или в тонком слое. Проводя несколько измерений в различные промежутки времени, получают точные и воспроизводимые значения  $k_w$ . Чрезвычайно важно обеспечить требуемые температурные условия и рН. В некоторых случаях удается проследить за уменьшением исходного количества красителя и образованием гидролизата непосредственно с помощью фотометрических измерений. Например, для триазиновых красителей использо-



Рис. III.2. Определение изобестической точки Проционового ярко-оранжевого  $M = GS$ :  
1 — активный краситель; 2 — гидролизованный краситель.

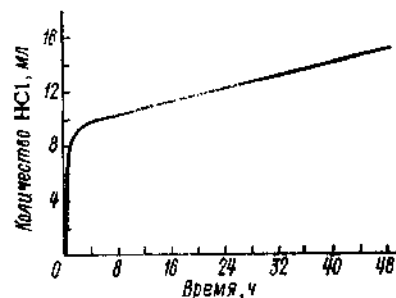


Рис. III.3. Щелочной гидролиз Левафиксового ярко-красного E-2B (0,5 ммоль активного красителя рН 11,0, 40°C).

Титрование 0,2 н. HCl проводится через различные промежутки времени: 10 мл HCl = 100%; крутая часть кривой соответствует гидролизу первого атома хлора, пологая — гидролизу второго атома хлора.

вали фотометрическое определение продукта реакции с пиридином для измерения активности красильного раствора и ее изменения с течением времени в щелочной среде [47]. Прямой метод основан на потенциометрическом титровании ионного хлора в испытуемом растворе 0,1 н. раствором нитрата серебра [133].

Изменение содержания активного красителя можно также определить по убыванию щелочи в красильном растворе определенной концентрации при постоянном рН, или с помощью крашения. Титрование может дать положительный результат только в тех случаях, когда известна общая концентрация активного красителя в реакционной

смеси. Но часто бывает трудно ее определить, так как при полном гидролизе происходит много побочных реакций, которые сильно осложняют расчет требуемого количества щелочи. Более того, если краситель содержит несколько активных или лабильных групп, то отщепление первой лабильной группы может накладываться

на отщепление второй. Но все же скорость реакции каждой индивидуальной системы может быть в некоторых случаях вычислена с помощью экстраполяции кривых гидролиза (рис. III. 3) [141]. При оценке результатов титрования следует иметь в виду, что число эквивалентов израсходованных  $\text{OH}^-$ -групп в два раза превышает число гидролизованных лабильных групп, так как один эквивалент расходуется на реакцию с активной группой. Например:

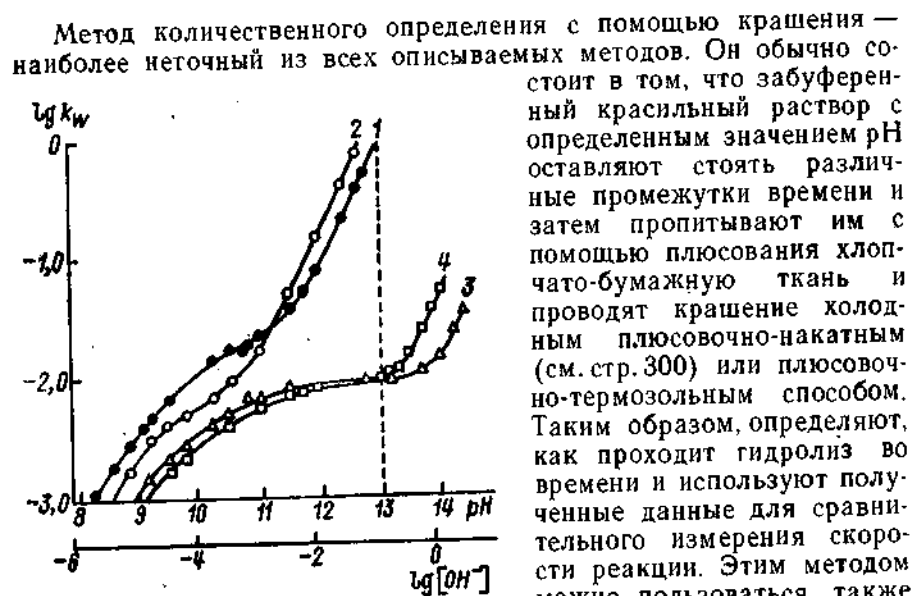
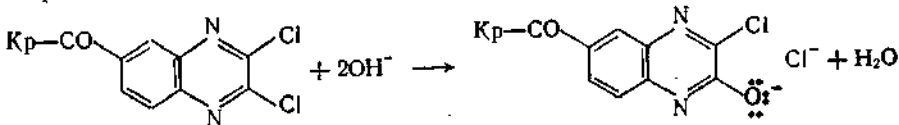
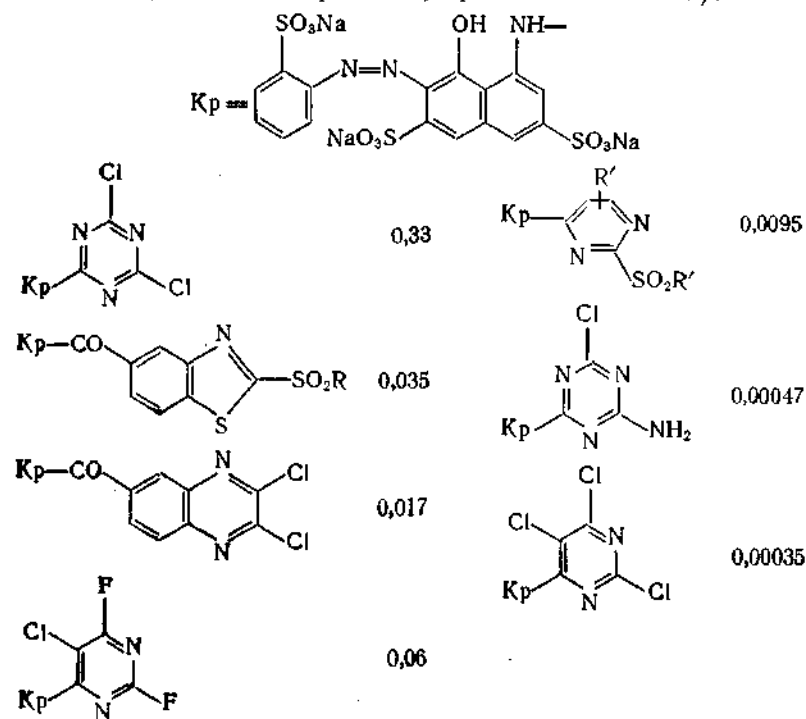


Рис. III. 4. Зависимость значений констант псевдомолекулярной реакции прощюновык красителей ( $k_w$ ) от pH [47]:  
1—Прощюновык ярко-красный M-2BS; 2—Прощюновык ярко-красный M-5BS; 3—Прощюновык желтый M-RS; 4—Прощюновык синий M-3GS.

Ниже приведено сравнение активности (по значениям констант скорости реакции в  $\text{мин}^{-1}$ ) различных групп, связанных с одной хромофорной системой при постоянных pH (10) темпера-

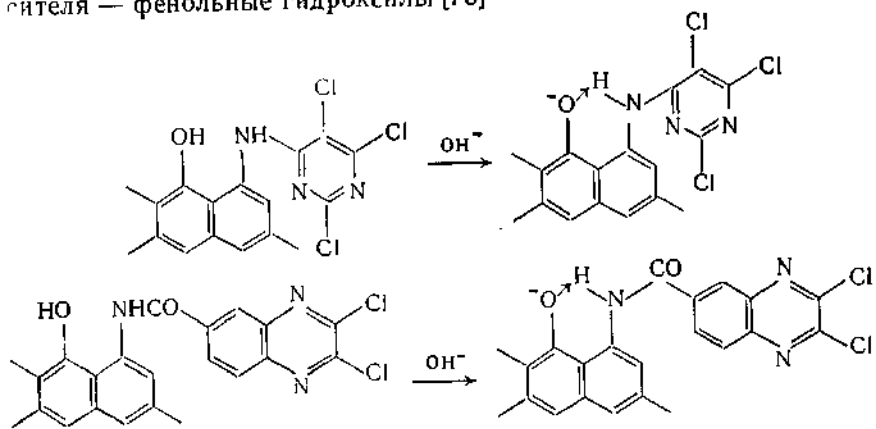
туре (60 °C) (по данным хроматографического анализа):



**Зависимость активности от pH и температуры.** Если считать, что активность — производная константы гидролиза, т. е. бимолекулярной реакции с  $\text{OH}^-$ -группами воды при постоянном pH, то при изменении pH на одну единицу скорость реакции активного красителя должна меняться в 10 раз.

Действительно, для многих красителей была установлена линейная зависимость между скоростью гидролиза и pH, при значениях от 8 до 12. Но некоторые красители ведут себя иначе, особенно в случаях, когда константы псевдомолекулярной реакции переводят в бимолекулярные константы делением на концентрацию ионов  $\text{OH}^-$ . На рис. III. 4 видно, что при определенных значениях pH значения констант бимолекулярной реакции гидролиза различных красителей снижаются, что указывает на изменение химической активности. Эта зависимость между активностью и pH была замечена сначала Аккерманном и Дусси [68] и позже Ингамеллсом, Самнером и Уильямсом [63], Рисом [138, 139] и другими [144]. Они объясняли это явление диссоциацией вторичной амидной группы, связывающей хромофорную и активную системы. Однако процесс диссоциации влияет на активность и тогда, когда красители не содержат амидного мостика, способного диссоцииро-

вать. Химическое строение красителя и результаты титрования в этих случаях дают возможность заключить, что снижение активности связано с появлением отрицательного заряда в хромофорной системе. Влияние диссоциации на активность зависит от того, что положительный заряд С-атома, связанного с лабильной группой, ослабляется под влиянием электронов отрицательного заряда. Среди наиболее способных к диссоциации групп в молекуле красителя — фенольные гидроксилы [70]



Взаимодействие активных красителей с волокном сильно зависит от температуры. Нагревание на 10 °С вызывает ускорение реакции примерно в 3,3 раза, что соответствует энергии активации около 100 кДж/моль [137]. Энергия активации винилсульфоновых красителей равна 78,7 кДж/моль, а дихлорхиноксалиновых — 103 кДж/моль [67]. У красителей одной группы различия в величинах энергии активации невелики и то же относится и к красителям с различными активными системами, представляющими собой хлорированные гетероциклы. Более заметно отличаются друг от друга энергии активации реакции гидролиза и взаимодействия с целлюлозой [129, 137].

**Активность и химическая структура.** Если считать константы гидролиза показателями активности, то, сравнивая их, легко заметить, что активность неодинакова не только у красителей разных товарных марок, содержащих различные активные группы, но и у красителей одного коммерческого ряда, построенных по одному принципу [61, 137]. Фаулер и Маршалл [146, 147] составили диаграмму, дающую возможность сравнивать активность красителей разных торговых марок с различными активными группами (схема 2).

Активность красителей зависит от двух факторов: 1) от химической структуры и от расположения несущей и лабильной групп, которые вместе составляют активную группу; и 2) от влияния хромофорной системы на активную группу. Второй фактор пока

еще мало изучен. Коопман [148] исследовал влияние заместителей на подвижность хлора в 4,6-дихлор-1,3,5-триазилах, Аккерманн и Дусси [133] — химическую структуру и активность трихлорпиримидиламиносоединений, Клеб, Зассе и Зигель [144] — влияние различных заместителей на активность амидов 2,3-дихлорхиноксалин-6-карбоновой кислоты. Но все эти исследования проводились лишь на модельных соединениях. Хромофорная система может влиять на активную группу мезомерным и индуктивным эффектами. Влиянием мобильной группы можно пренебречь. Наиболее важными факторами поэтому являются расстояние между резонансной системой хромофора и активной группой, а также основность амидного мостика. Влияние хромофорной системы особенно сказывается на зависимости скорости гидролиза от pH, которая уже обсуждалась ранее.

Проционы М (ICI) (дихлортриазины)
<u>Левафиксы Е (Verona, FBy)</u> (дихлорхиноксалины)
<u>Левафиксы Р (Verona, FBy)</u> (метилсульфонилпиримидины)
<u>Ремазоли (Carbic-Hoechst)</u> (винилсульфоны)
<u>Проционы Н (ICI)</u> (моноклортриазины)
<u>Цибакроны (Ciba, Gy)</u> (моноклортриазины)
<u>Дримарены (S), Реактоны (Gy)</u> (хлорпиримидины)
<u>Примазины (BASF)</u> (акриловламины)
<u>Реатексы (Francolor)</u> (разные)

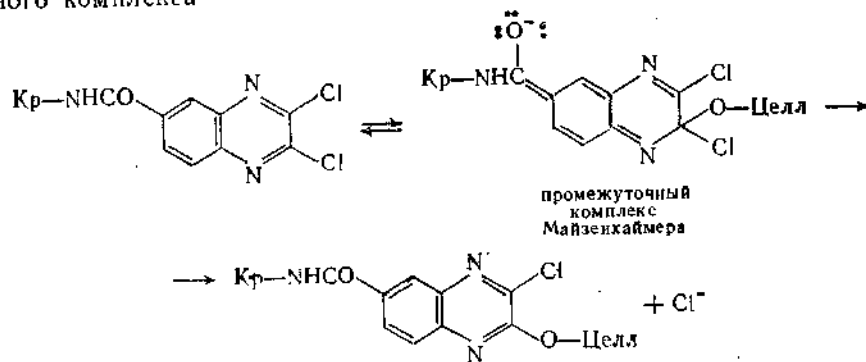
повышенне активности →

Схема 2. Сравнительная активность красителей с различными активными системами.

Шкала построена с помощью сравнения условий фиксации красителей на целлюлозных волокнах (pH, температура, время) [146]

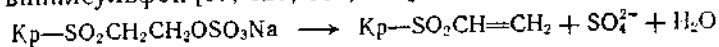
Активные системы могут быть разделены на две группы: системы, вступающие в реакции нуклеофильного замещения, и системы, вступающие в реакции нуклеофильного присоединения. Ниже приведен пример взаимодействия с амидом 2,3-дихлорхиноксалин-6-карбоновой кислоты, демонстрирующий влияние эффекта сопряжения на нуклеофильное ароматическое замещение.

Реакция вызывается атакой частицы с неподеленной парой электронов на положительно поляризованный С-атом системы и приводит к образованию промежуточного комплекса Майзенхаймера. Это соединение после отщепления  $\text{Cl}^-$  (т.е. лабильной группы) переходит в продукт замещения. Это — бимолекулярная реакция, в которой медленной стадией является образование промежуточного комплекса



Индуктивный эффект электроотрицательного азота был вычислен Пикоком [149] для пяти гетероциклических соединений.

Среди красителей, реакция с которыми проходит по механизму присоединения, следует особо отметить ремазоловые [150], содержащие в качестве активной группы сульфоксипропилсульфон:  $\text{Kp-SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ , при добавлении щелочи легко переходящий в винилсульфон [67, 129, 151, 152]:



Эта реакция проходит очень быстро даже при комнатной температуре, и поэтому при постепенном добавлении щелочи или соды к концентрированным растворам красителя нет существенного повышения pH до тех пор, пока количество добавленной щелочи не превысит требуемое по приведенной выше реакции. Образующиеся при этом винилсульфоновые красители обладают способностью легко присоединять  $\text{OH}^-$  и  $\text{OR}^-$ , а также  $\text{H}_2\text{N-R}$ :

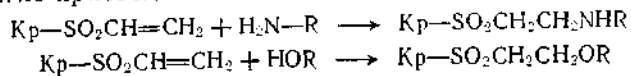
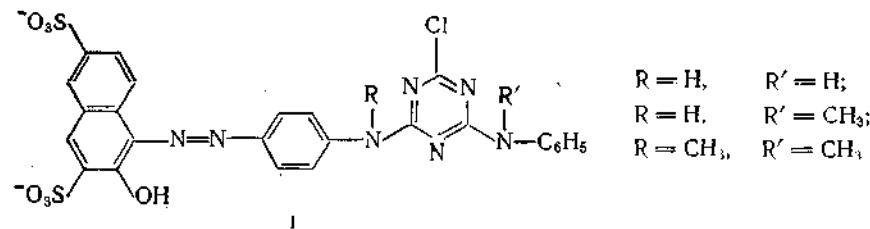


Рис и Штамм с помощью синтеза доказали, что в качестве побочного продукта может также получиться симметричный бисарилсульфонэтиловый эфир.

**Влияние электролитов и концентрации на активность.** Активные красители обладают низкой субстантивностью и поэтому при крашении из разбавленных растворов необходимо присутствие соли. Если крашение ведут двухваннным плюсовочным методом, то соль, добавленная в щелочной плюсовочный раствор, повышает

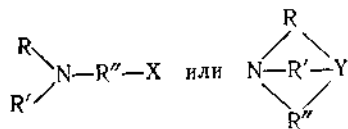
выбирание красителя целлюлозой и предотвращает его смывание с волокна. Электролит «снижает» силы отталкивания между отрицательно заряженной целлюлозой и анионами красителя. На основании механизма реакции можно также предположить, что соль должна оказывать положительное влияние на скорость реакции самого красителя, так как в поляризованной среде облегчается образование проходной стадии или промежуточного комплекса Майзенхаймера. Зависимость скорости реакции от концентрации ионов в реакционной среде называют первичным солевым эффектом [154, 153]. Положительный первичный солевой эффект можно получить на растворимых модельных соединениях для реакции гидролиза и замещения активного хлора [137]. Соль может также положительно влиять на замещение целлюлозы, даже если процесс перехода на волокно (зависящий от количества добавленного электролита) уже закончился. Этому положительному влиянию на процесс замещения целлюлозы можно способствовать, например, разбрызгивая фиксирующий раствор на волокно и не допуская образования жидкой фазы. Кроме того, солевой эффект повышает pH внутри волокна [60]. Если добавление большого количества электролита вызывает выпадение осадков, то скорость реакции уменьшается. Это происходит в высококонцентрированных растворах активных красителей, когда красители легко образуют агрегаты. Изучение гидролиза монохлортриазинового красителя [138, 139] показало, что краситель I образует агрегаты при концентрации  $6 \cdot 10^{-4}$  моль/л, но при  $6 \cdot 10^{-6}$  моль/л агрегаты не образуются



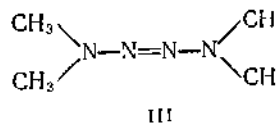
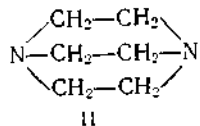
Аналогичные результаты приводит Рис [140] в своей большой теоретической статье, посвященной свойствам активных красителей, объясняя аномалии в кинетике частично таутомерной (см. стр. 295), частично равновесной ассоциацией, размеры которой зависят от присутствия электролитов и от концентрации. Это означает, что гидролиз зависит от буферности системы.

**Влияние катализаторов на активность.** Попытки способов повышения активности сравнительно инертных монохлортриазинового и хлорпиримидинового красителей привели к тому, что стало возможно повысить скорость реакции таких красителей в 4—8 раз с помощью некоторых третичных аминов, гидразинов, тетраэнов и гидразонов [156—165]. Такие продукты легкодоступны, некоторые

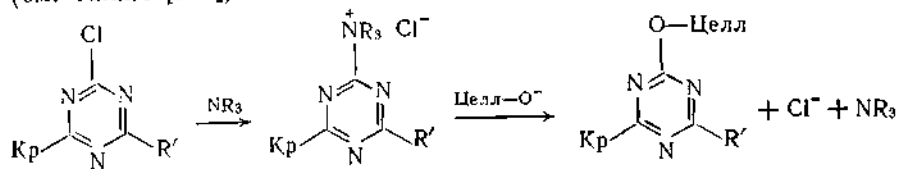
из них поступают в продажу под названием цибахроновые катализаторы, ССВ или ССІ [166—172]. Они имеют особо важное значение при крашении монохлортриазиновыми красителями методом истощения ванны [171] или холодным плюсовочным способом [172], а также для сокращения продолжительности запаривания в процессе текстильной печати [166, 168, 169] и при крашении непрерывными методами [170, 172]. Они также дают возможность вести крашение одним и тем же активным красителем в различных условиях, которые могут потребоваться в процессе крашения или печатания. В качестве третичных аминов обычно применяют следующие соединения (или их водорастворимые соли) в количестве 0,1—10% от взятого красителя:



Здесь R и R' — алкильные или алкиленовые группы с 1—4 углеродными атомами, R'' — алкиленовая группа с 1—10 углеродными атомами; X = Н или ОН, а Y = N или СН. Типичным представителем таких соединений является 1,4-дизабицикло[2,2,2]октан (II). Хайхаров и Гуртовенко [173] и Захарова [174] предложили применять амины, содержащие гидроксильные группы (например, триэтаноламин). Из производных гидразина чаще всего применяют N,N-диметилгидразин, а тетразена — тетраметилтетразен (III)

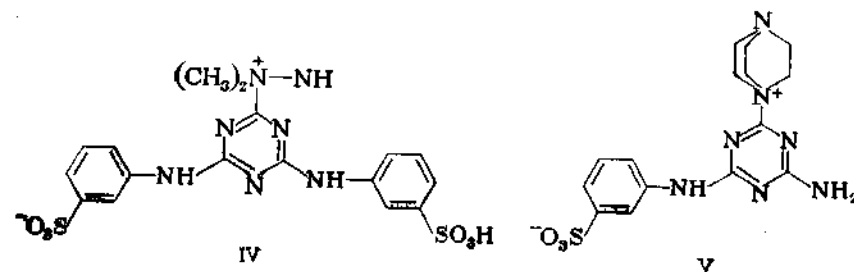


Среди производных гидразона наилучшим является ацетондиметилгидразон [166]. Активность галогенсодержащих N-гетероциклов зависит от электроакцепторных свойств гетероцикла и подвижности связи между ним и галогеном. Активность хлортриазиновых красителей модифицируется по следующему механизму [136] (см. также [184]):



Следовательно, каталитическое действие амина объясняется образованием промежуточного комплекса, который реагирует с анионом целлюлозы значительно легче, чем исходный продукт.

Каталитический эффект тем больше, чем выше основность третичного амина и электроотрицательное влияние заместителя R' и это значит, что катализаторы неодинаково повышают скорости реакции разных красителей. Изучение зависимости от температуры показывает, что энергия активации катализируемого гидролиза понижается на 20,9 кДж/моль. По данным Даусона [136], исследовавшего кинетику реакции монохлортриазиновых красителей в присутствии третичных аминов в качестве катализаторов, выход красителя на волокне сильно зависит от гидролиза, скорость которого растет гораздо быстрее, чем скорость фиксации красителя. Таким образом, катализатор снижает избирательность целлюлозы по отношению к монохлортриазиновым красителям и уменьшает стабильность плюсовочных растворов. Эффект ускорения пропорционален концентрации катализатора и для каждого процесса можно создать условия, способствующие наивысшей активности. Кроме третичных оснований и их солей, упоминавшихся ранее, применяют также четвертичные аммониевые производные IV и V, которые не обладают красящими свойствами, но добавляются в плюсовочные растворы монохлортриазиновых красителей для повышения скорости реакции [176]



### Диффузия и субстантивность

Прежде чем активный краситель сможет вступить в реакцию с целлюлозой, он должен быть выбран волокном из водного раствора и мигрировать к реакционным центрам волокна. Так как закрепиться может только краситель, который выбран волокном, а та его часть, которая осталась в растворе, в условиях процесса способна только к гидролизу, то можно установить количественную зависимость между константой скорости реакции, коэффициентом диффузии и количеством красителя, выбранного волокном. Красящую способность активного красителя поэтому характеризуют три основных величины: его способность к диффузии, субстантивность и активность [61, 72]. Самнер [60] приводит уравнение Данквертса (6):

$$Q_F = C_F \left( t + \frac{l}{2k_{\text{целл}}} \right) (Dk_{\text{целл}})^{1/2} \quad (6)$$

где  $Q_F$  — количество красителя, вступившего в реакцию с волокном за время  $t$ ;  $C_F$  — концентрация красителя в субстрате;  $k_{\text{целл}}$  — константа скорости реакции красителя с волокном;  $D$  — коэффициент диффузии;  $t$  — время.

Дифференцируя это уравнение по отношению к  $t$ , получаем скорость  $dQ/dt$ , которая дает возможность высчитать выход ( $P$ ) красителя на волокно, при допущении, что скорость замещения целлюлозы и гидролиза одинаково зависят от температуры [177]

$$P = ZS \left( \frac{D}{k_w} \right)^{1/2} \cdot S = \frac{C_F}{C_w} \quad (7)$$

где  $Z$  — константа, характерная для каждого красителя  $[(k_{\text{целл}}/k_w)^{1/2}]$ ;  $S$  — субстантивность.

Снижение выхода  $P$  при повышении температуры объясняется падением субстантивности и увеличением  $k_{\text{целл}}$ . Если крашение ведут из разбавленного раствора, то выход прямо пропорционален субстантивности, а отношение скорости диффузии к активности появляется в этом уравнении только в форме значений его квадратных корней.

Измерить константу диффузии  $D$  непосредственно в условиях крашения трудно, так как активный краситель в щелочной среде реагирует с целлюлозой или с водой, а измерения, проведенные в нейтральной среде вследствие зависимости реакций краситель/краситель и краситель/волокно от pH, не дают определенных результатов. Самнер и Тейлор [178] вычислили коэффициенты диффузии красителей, потерявших активность, так как хлор активной группы был замещен аммиаком. В качестве диффузионной среды применяли вязкую пленку. Вычисление проводили по уравнению:

$$D = \frac{dQ_{\text{кр}}}{dt} \frac{x}{AC_F} \quad (8)$$

где  $Q_{\text{кр}}$  — количество красителя, диффундирующего за время  $t$  через поверхность  $A$ , имеющую толщину слоя  $x$ ;  $C_F$  — концентрация красителя у поверхности вязкой пленки.

Согласно полученным результатам, способность к диффузии у индивидуальных красителей различна, даже если у них одинаковые активные группы. Кроме того, у некоторых красителей с повышением pH скорость диффузии растет, а у других — падает. В табл. III.4 приведены данные, полученные для Пропионового ярко-красного M-2BS, Пропионового желтого M-RS и Пропионового рубинового M-BS при различных концентрациях красителя в растворе. Скорость диффузии влияет не только на процесс фиксации, но и на скорость смывания нефиксированного красителя с волокна [179].

Влияние диффузии особенно сказывается при печатании и в непрерывных плюсовочных процессах. Так как скорость реакции за-

висит от температуры, то ее регулирует и процесс диффузии [180]. Фиксация фталоцианиновых красителей с помощью сухой термообработки [170] встречается со значительными трудностями, особенно при крашении регенерированной целлюлозы, так как в этом случае обволакивающий слой сильно мешает диффузии.

Таблица III.4

Экстраполированные значения коэффициентов диффузии  $D \cdot 10^8$  (см<sup>2</sup>/мин) для заданной концентрации красителя  $C_S$  (моль/л) в щелочном растворе [178]  
Вязкая пленка: 20 °C, 0,5 н. NaCl, буферная концентрация 0,2 моль/л.

pH	Концентрация красителя $C_S$ , моль/л								
	$4 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
	Пропионовый ярко-красный M-2BS			Пропионовый желтый M-RS			Пропионовый рубиновый M-BS		
6,4	210	240	270	5,9	7,2	8,7	36	40	46
8,0	210	240	270	6,6	8,1	9,8	32	36	43
9,1	210	240	270	7,0	8,6	10	27	30	35
9,7	220	240	280	7,2	8,9	11	21	23	28
11,0	260	300	340	8,2	10	12	10	11	13
11,5	310	350	400	8,8	11	13	8,9	10	12
11,9	400	450	510	9,6	12	14	9,3	10	12
12,4	620	690	790	11	14	17	12	13	15
12,7	1200	1300	1500	13	17	20	16	18	21

Субстантивность  $S = C_F/C_w$  была рассчитана по Цоллингеру [181] с помощью уравнения:

$$S = LE/(100 - E) \quad (9)$$

где  $E$  — величина абсорбции в состоянии равновесия, %; а  $L$  — модуль ванны.

Способность к диффузии и субстантивность должны быть противоположны друг другу (рис. III.5), т. е. высокая субстантивность означает низкую скорость диффузии и наоборот. Каппони и Сенн [182] построили кривую изменения коэффициентов диффузии с уменьшением концентрации красителя (в %) при крашении методом истощения ванны. Красители, имеющие сходное строение, расположены на кривой в виде узких полос в направлении от верхнего левого угла к нижнему правому. Термин «сходные строения» относится и к хромофорным системам и к активным группам. Влияние различных хромофорных систем схематически показано на рис. III.6. На этом рисунке видно, что скорость диффузии металлических комплексов (1:2) и фталоцианинов очень мала. Следовательно, активные красители можно подразделить на две группы, исходя из субстантивности и способности к диффузии:

1) красители, окрашивающие из ванн большого модуля, и 2) красители, которые можно применять только с помощью плюсования и в текстильной печати [189].

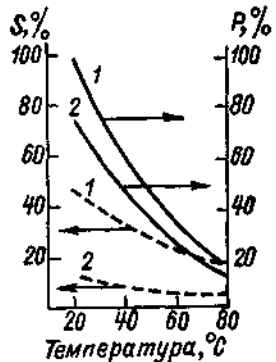


Рис. III.5. Зависимость субстантивности  $S$  и выхода  $P$  от температуры: 1—Ремазоловый ярко-красный BB; 2—Ремазоловый ярко-оранжевый RR.

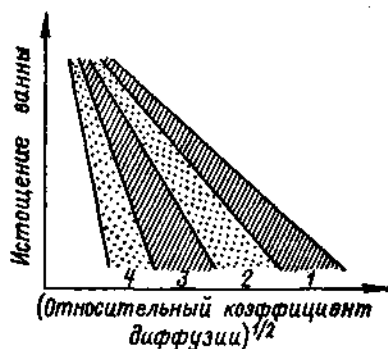


Рис. III.6. Зависимость субстантивности и диффузии от химической структуры активных красителей: 1—краситель, не содержащий металла; 2—металлический комплекс красителя (1:1); 3—металлический комплекс красителя (1:2); 4—фталоцианиновый краситель.

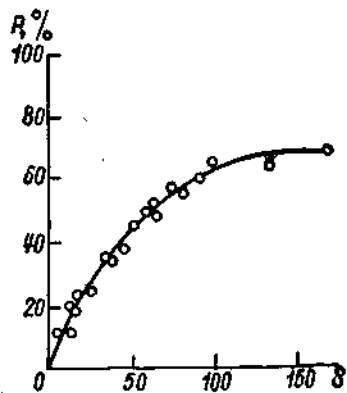


Рис. III.7. Выход фиксации и субстантивность  $S = C_F/C_w$  ремазоловых красителей [145].

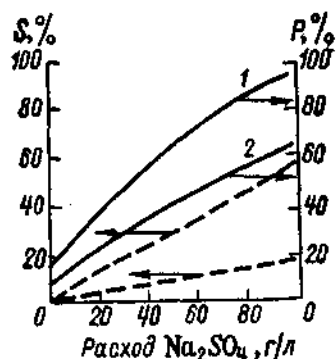


Рис. III.8. Изменение субстантивности  $S$  и выхода фиксации  $P$  активных красителей при добавлении электролитов [145]: 1—Ремазоловый ярко-красный BB; 2—Ремазоловый ярко-оранжевый RR.

Чем выше активность, тем ниже минимум субстантивности, который требуется для крашения из разбавленных растворов. На рис. III.7 изображена кривая, полученная нанесением значений выходов по отношению к субстантивности ремазоловых красителей [145]. Изменение субстантивности в зависимости от температуры обратно пропорционально изменению активности и способности

к диффузии. На рис. III.7 показано, что количество красителя, выбранного волокном за счет субстантивности, и, следовательно, выход его на волокно, при повышении температуры уменьшаются.

Большое значение приобретает зависимость субстантивности от концентрации электролита. Потеря субстантивности, которая происходит в результате повышения температуры, может быть частично компенсирована добавлением дополнительного количества

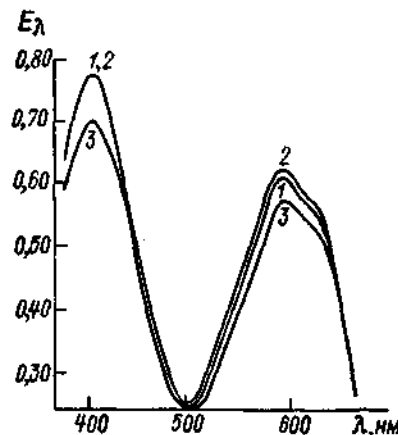


Рис. III.9. Спектры поглощения смеси Ремазолового желтого GR и Ремазолового ярко-синего R:

1—по 250 мг/л Ремазолового желтого GR и Ремазолового ярко-синего R в отдельных кюветках с толщиной слоя 0,1 см—оптическая смесь; 2—по 250 мг/л Ремазолового желтого GR в кювете с толщиной слоя 0,1 см и Ремазолового ярко-синего R в кювете с толщиной слоя 0,2 см; 3—по 125 мг/л Ремазолового желтого GR и Ремазолового ярко-синего R в кювете с толщиной слоя 0,2 см, дистиллированная вода в кювете с толщиной слоя 0,1 см—истинная смесь.

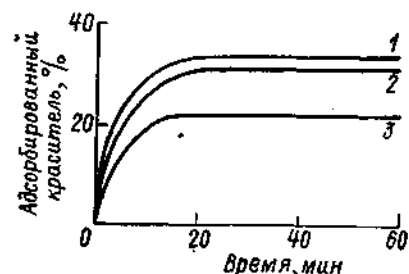


Рис. III.10. Субстантивность Ремазолового ярко-синего R:

1—индивидуальный краситель; 2—то же в смеси с Ремазоловым ярко-желтым GL; 3—то же в смеси с Ремазоловым желтым GR.

электролита. Количество красителя, способное в состоянии равновесия связаться с волокном за счет субстантивности, увеличивается при понижении температуры, уменьшения модуля ванны и повышении содержания соли. На рис. III.8 показано, как изменяются субстантивность ( $S$ ) и выход с добавлением электролитов при крашении Ремазоловым ярко-красным BB и Ремазоловым ярко-оранжевым RR. Однако субстантивность зависит не только от взаимодействия красителя и соли, но и от межмолекулярного взаимодействия молекул красителя, если крашение ведут смесями. Такое взаимодействие можно наблюдать, например, сравнивая спектры смеси двух красителей и чисто оптической смеси, которую получают, поставив кюветы с индивидуальными красителями одну за другой в луче света (рис. III.9). Если индивидуальные



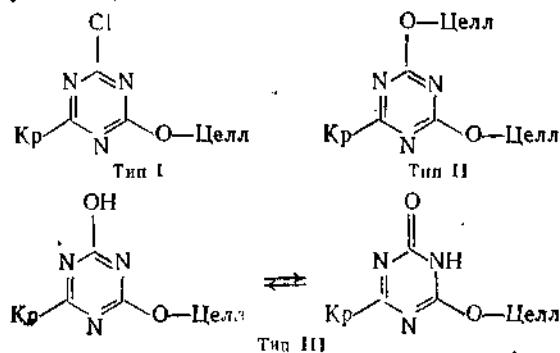
вещества сильно влияют друг на друга, то активность их может измениться [145, 184]. На рис. III. 10 изображены изотермы поглощения 1%-ными растворами Ремазолового ярко-синего R, как индивидуального красителя (1), и в смеси с Ремазоловым ярко-желтым GL (2) и Ремазоловым желтым GR (3) в отсутствие щелочи.

По данным Коньковой и Беленького [185], компоненты смеси тем сильнее влияют друг на друга, чем выше их сродство. Это взаимодействие происходит не в красильном растворе, а в процессе сорбции на волокне.

### Активность полифункциональных активных красителей

Красители, содержащие только одну активную группу, обычно считаются монофункциональными, хотя дихлортриазиновые [186] и дихлорхиноксалиновые [144] активные системы содержат по два атома хлора, которые вступают в реакцию с различной скоростью. Аккерманн и Дусси [68, 133] доказали, что красители, содержащие тетрагидропиримидиновую группу, способны в жестких условиях обменять на радикал целлюлозы более одного атома хлора. Но настоящие полифункциональные активные красители — это соединения, содержащие несколько несущих и лабильных групп, способных вступать в реакцию с волокном в условиях крашения. Например, в 2,3-дихлорхиноксалиновых красителях второй атом хлора вступает в реакцию в 50 раз медленнее, чем первый [142], так как положение 2 не активируется карбамидной группой, находящейся в положении 6. В дихлортриазиновых красителях также заметна разница в активности первого и второго атомов хлора, однако уровень активности всей системы настолько высок, что и второй атом хлора легко вступает в реакцию с целлюлозой, так как и сам монохлортриазин является активной группой.

Проведенные рядом авторов исследования [47, 57, 62, 128b, 187, 188] показали, что второй атом хлора в дихлортриазиновых красителях существенно влияет на общий выход. Таким образом, можно различать три типа связей красителя с волокном, причем третий тип существует в таутомерной кетоформе:



Образование поперечных связей между целлюлозными цепями подтверждается тестами на растворимость [128b, 188].

Вязкость медно-аммиачного раствора целлюлозы, окрашенной активными красителями с углублением цвета, возрастает, даже если поперечные связи образоваться не могут [189, 190]. Эту аномалию объясняют образованием медных комплексов красителя.

Полифункциональные активные красители, содержащие несколько несущих и лабильных групп, обладающих одинаковой подвижностью, легче взаимодействуют с волокном, так как каждая активная группа может с той же вероятностью вступать в реакцию с соседними участками волокна. Поэтому красители, содержащие две или несколько активных систем, дают выхода на волокне — 80—98% от взятого красителя. Это в значительной степени решает проблему смывания красителя с волокна [191]. Но скорость реакции с волокном при введении второй активной группы с такой же степенью активности не увеличивается. Как правило, дополнительный выход, который может быть получен при этом, составляет не более 20% от взятого красителя, и поэтому вопрос об экономической целесообразности введения второй активной группы решает стоимость процессов и сырья. Полифункциональное замещение целлюлозы может вызвать появление жесткого грифа и потерю прочности ткани. Чем больше молекула красителя, тем труднее проходит диффузия, и поэтому предпочтительнее отдается активным системам с небольшими несущими группами. К красителям, содержащим более одной активной системы, принадлежат левафиксовые и некоторые металлические комплексы красителей, особенно фталоцианиновых, так как в этих случаях дополнительная активная группа обеспечивает достаточно высокий выход.

### Активность структурирующих агентов, связывающих краситель с волокном

На нуклеофильном субстрате высокомолекулярного волокна можно фиксировать не только активные красители. Между субстратом и красителем может образоваться ковалентная связь с помощью би- и полифункциональных структурирующих агентов [192—215]. Крашение и печатание по этому принципу было впервые проведено фирмой BASF, выпущенными ею базазоловыми красителями [216—219]; которыми, как и всеми активными красителями, можно окрашивать не только целлюлозу, но и все остальные волокна. Поэтому, кроме целлюлозного аниона, реакционными центрами могут служить amino- и меркаптогруппы натуральных полиамидов или гидроксильные группы других субстратов, например крахмала. Однако при крашении ими шерсти и шелка выхода получаются менее высокими, чем при использовании обычных активных красителей, что, вероятно, зависит от необычных условий

диффузии и реакции. Поэтому с помощью структурирующих агентов ведут крашение и печатание только целлюлозных волокон. Механизм реакции структурирования такой же, как и при крашении активными красителями [219], однако положительно поляризованный С-атом является частью мостика, а не красителя. Поэтому потери из-за гидролиза происходят не за счет красителя, а за счет мостиковой группы. Благодаря возможности применять отдельно друг от друга компоненты, содержащие краситель и положительно поляризованные С-атомы, и употреблять их в различных количествах, приведенная ниже реакция может быть сдвинута в сторону высокого выхода более ценного компонента — красителя.

Если в полифункциональном структурирующем агенте утеряна одна из функций вследствие гидролиза, то связь может легко образовываться за счет других функций. Более того, гидролиз мостиковой группы приводит к образованию соединений, имеющих нуклеофильный характер и способных, в свою очередь, вступать в реакцию. Предположение об образовании новой ковалентной связи было проверено с помощью обычных для активных красителей методов. В качестве структурирующих агентов применяли соединения, содержащие не менее двух положительно поляризованных С-атомов. В соответствии со свойствами активных красителей структурирующие агенты можно разделить на три группы: соединения, которые реагируют за счет присоединения к активированному двойным связям; соединения, реагирующие по механизму замещения и соединения, реагирующие по механизму конденсации. Наилучшие результаты получены с помощью циклических трифункциональных структурирующих агентов типа 1,3,5-триацетилгексагидро-симм-триамина, например триакрилоформаль, который был описан Веглером и Баллауфом [220], и легко доступен. Структурирующие агенты, которые могут подвергнуться катализу в кислой или щелочной среде, например при проведении противосминаемой отделки целлюлозных тканей, применять для связывания красителя с волокном нельзя. Соединения типа динатриевой соли трис-( $\beta$ -сульфоксиэтил)сульфония, возможно, способны вступать в реакцию с целлюлозой, но с красителями они могут реагировать только ограниченно. Соединения, которые, кроме структурирования, создают еще и эффект несминаемости, применять нельзя, так как под их действием некоторые участки волокна становятся настолько жесткими, что это может сказаться на общем качестве ткани. По данным Лютцеля [216, 218, 219], красители, которые можно фиксировать с помощью структурирующих агентов, должны содержать первичные или вторичные аминогруппы, сульфамидные, гидроксильные или меркаптогруппы, а также активные метиленовые или NH-группы в гетероциклических системах. Помимо условия, что все красители, участвующие в таком процессе, должны быть способны к диффузии (это условие относится ко всем актив-

ным красителям), они должны содержать группы с достаточно выраженным нуклеофильным характером. Для этого важна химическая структура всей молекулы красителя и влияние заместителей играет еще более важную роль, чем у обычных активных красителей. Но краситель может содержать еще и дополнительную активную группу, реагирующую непосредственно с волокном. В некоторых случаях даже удалось получить более высокие выходы при добавлении структурирующих агентов к печатным пастам, приготовленным из обычных активных красителей. Субстантивность красителей, которые могут, таким образом, связываться с волокном, очень низка. Вследствие того, что структурирующий агент сам не обладает субстантивностью, этот метод фиксации можно применять только в текстильной печати и плюсовочных процессах. С другой стороны, небольшая величина активной группы дает возможность применять в качестве хромофорных систем металлические комплексы красителей. Применение последних в активных красителях, имеющих большой объем, может столкнуться с трудностями из-за малой скорости диффузии.

Для каждого данного красителя интенсивность окраски зависит от природы и количества структурирующего агента. Триакрилоформаль (фиксатор Р), применявшийся при крашении базазоловыми красителями, дает максимальную интенсивность окраски при соотношении краситель : структурирующий агент = 2 : 1 или 3 : 2. Практически возможно вести процесс крашения при постоянном соотношении красителя и структурирующего агента. При концентрациях красителя ниже 10 г/л рекомендуют применять не менее 6—10 г/л фиксатора Р (рис. III.11). Если в качестве щелочного агента применяют кальцинированную соду или бикарбонат натрия, то фиксация заканчивается после запаривания при 102°C через 3 мин, при 110°C — через 45 с, при обработке сухим теплом при 150°C через 3 мин и при 190°C — через 1 мин.

Рексрот [221] сообщает, что растворимые фиксирующие агенты получают обработкой 1,3,5-триакрилоилгексагидро-симм-триамина щелочными агентами и соединениями, содержащими NH- или SH-группы, при этом на 1 моль триамина идет не больше двух третей эквивалента этих соединений. Обработка окрашенных натуральных или синтетических волокон карбодимидом ( $R-N=C=N-R'$ ) [222], или производными дигалогенотриамина, или дигалогенотрипимидина [223] также приводит к образованию связей между молекулой красителя и волокном. Ниже приведены примеры

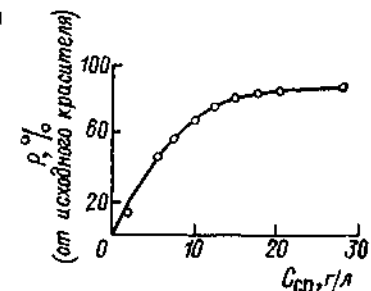
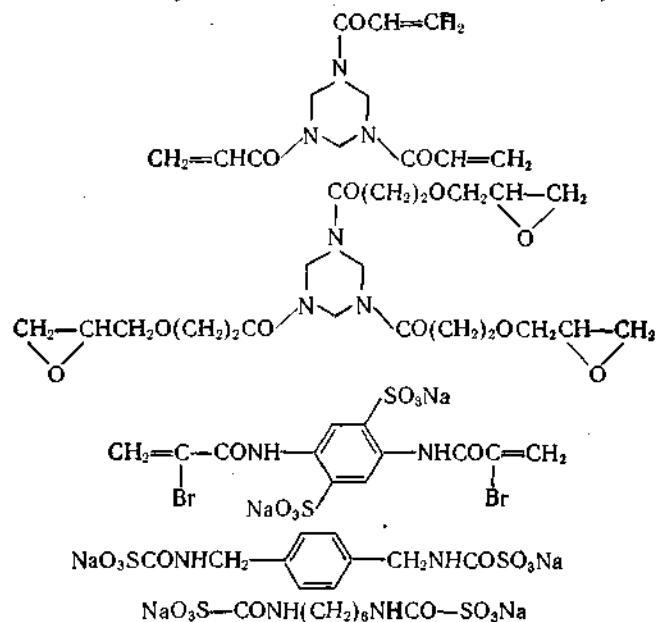


Рис. III.11. Зависимость выхода фиксации  $P$  от концентрации фиксатора  $C_f$ .

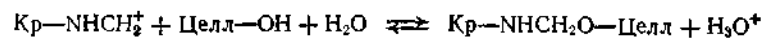
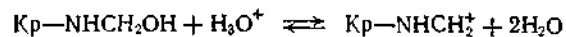
полифункциональных соединений, которые применяют для фиксации красителей, содержащих подвижные атомы водорода [224]:



Вегманн [224] дает обзор общих принципов фиксации красителей с помощью структурирующих агентов. (О структурирующих агентах см. также гл. I.)

### Активные красители, способные к фиксации в кислой среде

Реакции замещения гидроксильных групп целлюлозы проходят не только в щелочной среде. Хорошо известны реакции структурирования целлюлозных цепочек с помощью конденсации в кислой среде. Этот механизм и был принят за основу для проведения крашения активными красителями в кислой среде. Такой способ крашения делает возможным совместное использование активных красителей с другими красителями, неустойчивыми к действию щелочи. Это особенно важно в тех случаях, когда ведут крашение материалов из смешанных волокон. Первые активные красители, способные к фиксации в кислой среде, были выпущены фирмой ССС под названием калькобонды [225, 226]. Активная группа этих красителей представляет собой *N*-метилольное производное. Активный промежуточный карбониевый ион образуется по уравнению:



В отличие от индуцируемого щелочами нуклеофильного замещения эта реакция является настоящей каталитической, так как ион гидроксония, который действует как катализатор, снова освобождается в конце реакции. Равновесие, являющееся функцией рН, и активность карбониевого иона, образующегося в результате этой реакции, зависят главным образом от химической структуры несущей группы. Равновесие устанавливается таким образом, чтобы окончательная фиксация красителя произошла после обработки сухим теплом при 150—160 °С в течение 1—3 мин в присутствии хлорида аммония как катализатора.

Выход — 80—95% от взятого красителя. Для вступления в реакцию активной группы, способной фиксироваться на волокне в кислой среде, необходимо создание условий, требующихся для прохождения конденсации, а субстантивность не нужна. Так как в реакции с целлюлозой участвует мочевина, ее нельзя применять при растворении красителя и для набухания волокна. Поэтому для активных красителей, способных к фиксации в кислой среде, очень важна способность к диффузии. Прочность целлюлозных волокон, окрашенных по этому методу, несколько понижена от действия кислотного катализатора, а также (если краситель содержит полифункциональные активные группы) и от действия структурирующих агентов. Снижение прочности зависит и от глубины окраски и может доходить до 10—20%. Активные системы, которые способны реагировать с целлюлозой только в щелочной среде, можно ввести в реакцию и в кислой среде с волокнами, содержащими NH-группы, т. е. с шерстью и полиамидами, что объясняется высокой нуклеофильностью азота. Можно также проводить фиксацию красителей на целлюлозе с помощью галогенсодержащих гетероциклов в комбинации с обработкой смолами, содержащими метилольные соединения с NH-группами. В этом случае нет непосредственного связывания с волокном, краситель взаимодействует с NH-группой смолы, а ее метилольная группа реагирует с волокном.

### ПРОЦЕСС КРАШЕНИЯ КАК ГЕТЕРОГЕННАЯ РЕАКЦИЯ

#### Скорость фиксации и выход

Целлюлозные волокна. В отличие от реакции гидролиза и проходящих в гомогенной среде модельных реакций фиксация активных красителей на волокне представляет собой гетерогенную реакцию, в которой физические процессы адсорбции и химическая реакция с целлюлозой и водой частично совпадают и влияют друг на друга. Поэтому активный краситель характеризуют прежде всего выходом фиксации, достигаемым в различных условиях проведения этого процесса. Вторым важным фактором является скорость прохождения процесса фиксации. Влияние этих двух

факторов можно наблюдать на кривых фиксации, изображающих изменение выхода во времени. Такие кривые выпускаются производителями в виде специальных карт-шаблонов для контроля крашения, главным образом методом истощения ванны. Но таким методом исследовали также крашение холодным плюсовочно-накатным методом, плюсованием, непрерывными способами, а также текстильную печать [68, 183b, 227—231a, 232].

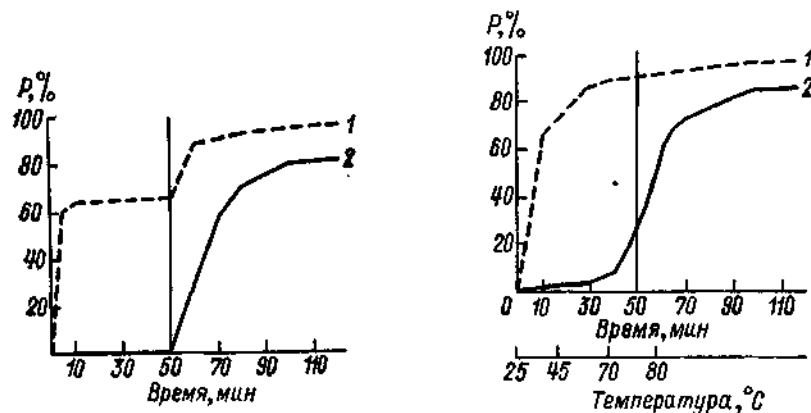


Рис. III. 12. Влияние времени добавления щелочи на выборание красителя из ванны и выхода фиксации  $P$ . Вязкое штапельное волокно, фиксация с помощью  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  двухступенчатым методом: щелочь добавляют через 30 мин; крашение ведут 1% Цибакронового морского синего RE, 80 °С. 1—кривая выбораия красителя; 2—кривая фиксации.

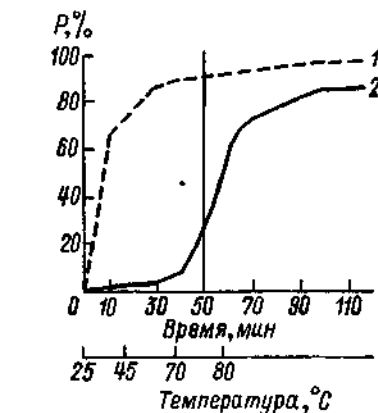


Рис. III. 13. Зависимость выбораия красителя из ванны и выхода фиксации  $P$  от времени добавления щелочи.

Вязкое штапельное волокно, фиксация с помощью  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  методом «все сразу»; в ванну загружают щелочь и краситель; крашение ведут 1% Цибакронового морского синего RE 1—кривая выбораия красителя; 2—кривая фиксации

мерена ранее. После фиксации подвергают экстрагированию образец с такой же поверхностью. Разность между количеством взятого и незакрепленного красителя, выраженная в процентах от взятого, дает выход фиксации в процентах. Если образец ткани можно получить только после фиксации, то можно определить количество взятого в реакцию и незафиксированного красителя растворением в 70%-й серной кислоте отрезков окрашенной ткани.

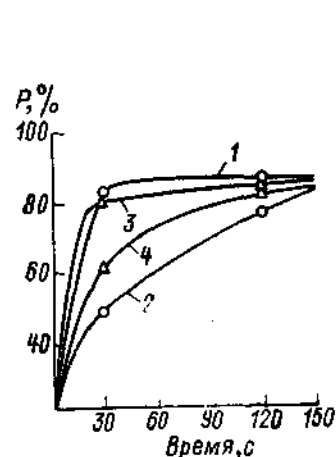


Рис. III. 14. Зависимость скорости фиксации от температуры и щелочи в плюсовочно-накатном процессе ( $P$  — выход фиксации).

Левафиксовый ярко-красный P-3В; 40 г/л мочевины, 10 г/л бикарбоната натрия. Бикарбонат натрия: 1—204 °С; 2—140 °С; кальцинированная сода: 3—204 °С; 4—140 °С.

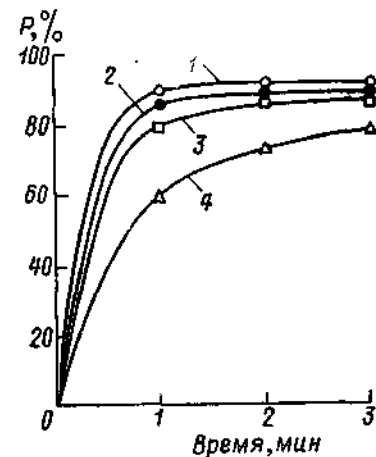


Рис. III. 15. Фиксация Левафиксового ярко-красного P-3В перегретым паром без промежуточной сушки ( $P$ —выход фиксации).

Температура перегретого пара: 1—204 °С; 2—190 °С; 3—170 °С; 4—140 °С.

Результаты исследований показаны на рис. III. 12—III. 15. Изображенные на них кривые фиксации получены для крашения методом истощения ванны, и построены с помощью фотометрического определения количественного содержания красителя в растворе до и после крашения. Ту часть красителя, которая была выбрана волокном за счет субстантивности и не была зафиксирована на нем, экстрагировали отдельно. Обе полученные кривые (кривая сорбции за счет субстантивности и кривая фиксации) являются функциями времени. Спектр поглощения красильного раствора изменяется в процессе крашения из-за гидролиза красителя и поэтому измерения всегда проводят в изобестической точке (см. рис. III. 2) [49]. При количественном измерении процессов плюсования и печатания, количество красителя, перешедшего на волокно, определяют с помощью нейтрализации лоскутка окрашенной с помощью этих процессов ткани, площадь которого была из-

с одинаковой массой или поверхностью, взятых до и после полоскания [47, 233]. Количество фиксированного красителя определяют измерением коэффициента экстинкции растворов промытого и непромытого образцов ткани при одной длине волны и выражают его в процентах к количеству красителя, содержащегося в непромытом образце. Незакрепленный на волокне краситель состоит из гидролизованного красителя и красителя, еще способного вступать в реакцию с волокном. Процесс фиксации считают законченным, когда кривая фиксации становится параллельной оси времени. Если крашение ведут из разбавленных растворов, такая кривая показывает, что активный краситель прореагировал полностью, но в быстро идущих непрерывных процессах фиксация может пройти до вступления всего красителя в реакцию с волокном. Особенно часто это происходит в процессах термофиксации [280], так как при этом целлюлоза может быть пересушена до

такой степени, что диффузия внутрь волокна блокируется и дальнейшая реакция становится невозможной. При крашении в глубокие насыщенные тона, в тех случаях, когда применяют очень большое количество красителя, процесс фиксации может застопориться (даже если процесс вели методами истощения ванны) до того как активный краситель будет израсходован полностью [234].

Для осуществления тщательного наблюдения за изменением активного красителя в течение всего процесса крашения, кривые

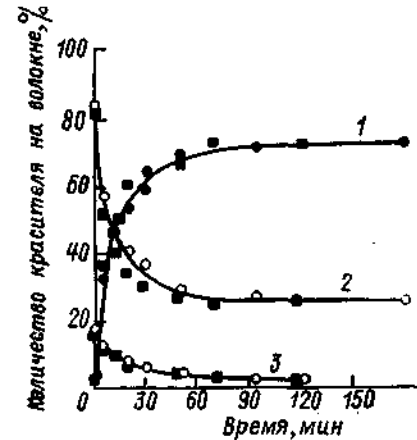


Рис. III. 16. Распределение активного красителя, адсорбированного хлопчатобумажным волокном при крашении из разбавленных растворов 2% Прюинового желтого M-RS.

Отбеленный хлопок; модуль ванны 20:1; 26°C; 59 г/л глауберовой соли; 5 г/л кальцинированной соды; рН 10,6 [49]: 1—фиксированный краситель; 2—адсорбированный краситель; 3—остаток в растворе.

фиксации и сорбции красителя дополняют кривыми активности и гидролиза [142]. На кривой активности показано процентное содержание активного красителя, на кривой гидролиза — процентное содержание гидролизованного красителя. Сумма фиксированного, активного и гидролизованного красителя всегда должна равняться 100%. На рис. 16—18 показан такой полный баланс процессов крашения дихлортриазиновыми и дихлорхиноксалиновыми красителями. Если из баланса видно, что краситель не вступил полностью в реакцию фиксации, то это означает, что реакция между красителем и волокном затруднена или заторможена. Это может произойти по следующим причинам: количество щелочи было слишком низким; товар был пересушен и это помешало диффузии; количество красителя, взятого для крашения, превысило реакционную способность волокна.

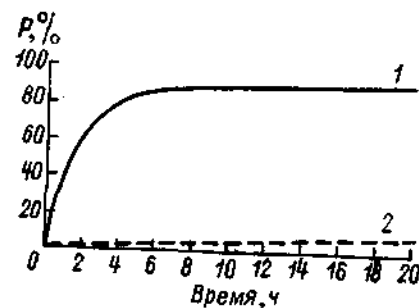


Рис. III. 17. Выход фиксации P и гидролиз Левафиксового ярко-красного E-2B в процессе крашения отбеленного хлопка холодным плюсовочным накатным методом с добавлением 10 г/л мочевины [234]:

1—фиксированный краситель; 2—гидролизованый краситель.

Так как фиксация красителя на волокне — это гетерогенный процесс, то она не подчиняется правилам, по которым проходят гомогенные реакции [134а, 180] и скорости реакции красителя с волокном и фиксации отличаются друг от друга. Скорость фиксации — это скорость, с которой проходит процесс фиксации, ее вычисляют с помощью кривых фиксации, а скорость реакции — скорость, с которой краситель вступает в реакцию с волокном при определенных значениях рН и температуре, если связь красителя с волокном образуется только за счет активности красителя. По

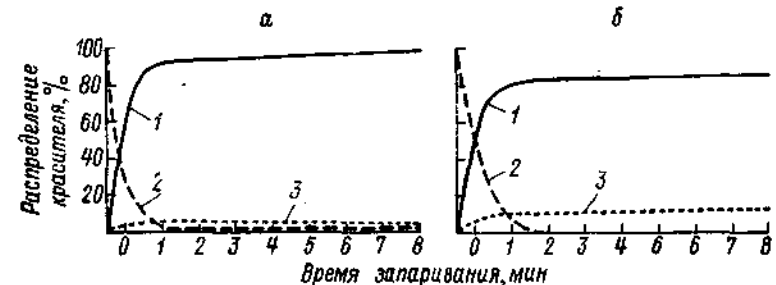


Рис. III. 18. Распределение Левафиксового ярко-красного E-2B в процессе текстильной печати на хлопке (а) и на вискозном штапеле (б) [234]:

1—фиксированный краситель; 2—исходный активный краситель; 3—гидролизованый краситель.

аналогии с реакцией гидролиза она является псевдомолекулярной реакцией при достаточном избытке Целл—ОН-групп и характеризуется константой  $k_{\text{Целл}}$ . Следовательно, скорость фиксации — это собирательное название, оно зависит не только от скорости реакции, но и от адсорбционного равновесия [235] и скорости диффузии, доступности Целл—ОН-групп [74, 236] и, при крашении непрерывными методами, — от скорости, с которой нагревается материал. В зависимости от способов применения преобладает влияние того или другого фактора. Большей частью скорость фиксации растет при увеличении активности, субстантивности и скорости диффузии [61, 71, 187]. Были предложены различные методы определения и расчета этих факторов с помощью специальных приборов так, чтобы можно было вывести константу скорости реакции ( $k_{\text{Целл}}$ ) непосредственно из скорости фиксации. Для этой цели Самнер и Уэстон [237] воспользовались формулой Данкверта [238] (см. стр. 267) для расчета константы скорости реакции при изучении проникновения красителя в пленку.

При проведении расчетов по этому методу подразумевается, что коэффициенты диффузии и субстантивности принимают во внимание только для высоких значений рН. Бонерт и Вайнгартен [58] в своих экспериментах сначала плюсовали штучные изделия красильным раствором, не содержащим щелочи, а затем проводили

фиксацию щелочным раствором, содержащим соль. Такими же методами пользовались Аккерманн и Дусси [68] и Хильдебранд и Бекманн [70], не включившие в результаты своих экспериментов коэффициенты диффузии и субстантивности. Однако вполне возможно, что при проведении крашения из разбавленных растворов, распределение красителя будет другим. Поэтому скорость реакции той части красителя, которая переходит на волокно за счет суб-

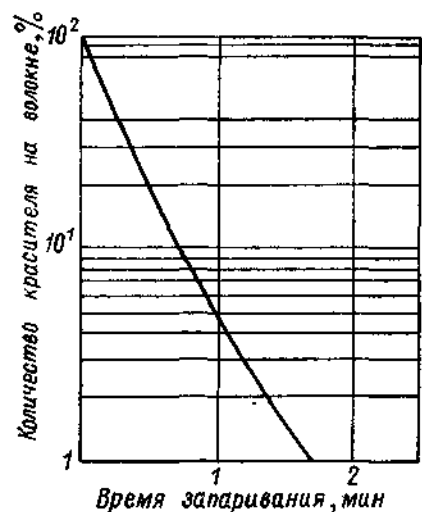


Рис. III.19. Кривая фиксации в процессе крашения обработанного щелочью вискозного штапеля плюсовочным раствором, содержащим 15 г/л Левафиксового Р при 100°C, рН 10 (константа скорости реакции красителя с целлюлозой рассчитана как псевдомомолекулярная).

стантивности в процессе сорбции, была определена в другом эксперименте [239]. Если при пропитке материала плюсованием исключить адсорбцию за счет субстантивности и диффузию, то скорость реакции будет прямо пропорциональна выходу фиксированного красителя по уравнению для параллельных реакций [70]:

$$\frac{C_{\text{фикс}}}{C_{\text{гидр}}} = \frac{k_{\text{Целл}} [\text{Целл}-\text{ОН}]}{k_{\text{в}} [\text{H}_2\text{O}]} \quad (10)$$

Эта формула действительна для мономолекулярных реакций при условии, что [Целл-ОН] и [H<sub>2</sub>O] не изменяются в течение процесса. Скорость гидролиза одинакова в растворе и на волокне [49] и поэтому вместо  $k_{\text{в}}$  можно подставить независимо полученные константы гидролиза. Далее, нужно определить количество воды, принимающей участие в реакции. Если принять, что оно

идентично «воде набухания», то по уравнению (9) можно вычислить константы реакции замещения целлюлозы, которые зависят только от температуры и рН. В процессе термофиксации воду, содержащуюся в волокне, удаляют сушкой, и гидролиз как конкурирующая реакция приобретает второстепенное значение.

На рис. III.19 показана кривая фиксации красителя насыщенным паром при наличии большого избытка гидроксильных групп целлюлозы [180]. Уравнение  $k_{\text{Целл}} = -2,3/l \lg A_f - x/A_f$  применяют для расчета количества адсорбированного красителя, диффундировавшего в волокно во время сушки. Этот метод расчета пригоден только при проведении крашения плюсовочно-запарным способом, а формула действительна только в тех случаях, когда частицы красителя не взаимодействуют друг с другом и концентрация красителя не превышает 1%, так как при более высоких концентра-

циях появляются отклонения от этой простой зависимости, которые становятся все более заметными при возрастании температуры и скорости реакции, а также у красителей, состоящих из больших молекул. По этой причине не всегда можно определить константу реакции для процесса фиксации. Константа скорости реакции, которую можно определить с помощью рис. III.19, во время процесса фиксации уменьшается. Это означает, что продолжительность фиксации возрастает, а выход падает, так как отношение скорости фиксации к скорости гидролиза сдвигается в неблагоприятную для фиксации сторону. Бекманн и Хильдебранд [239] показали, что для крашения красителями, содержащими амиды 2,3-дихлорхиноксалин-6-карбоновой кислоты, из разбавленных растворов нельзя определить константу реакции, так как скорость ее непрерывно меняется и кинетика не соответствует ни реакции псевдомомолекулярного порядка, ни реакции псевдобимолекулярного порядка. С другой стороны, скорость реакции, которую вычислили в этих экспериментах, оказалась функцией общего количества красителя на волокне.

Сравнение с реакцией того же красителя с сорбитом, проходящей в гомогенной среде, показало, что скорость гетерогенной реакции красителя с волокном в 25 раз меньше, чем скорость гомогенного замещения сорбита. Поэтому, принимая во внимание гетерогенный характер реакции крашения, невозможно найти объяснение тому, что активные красители реагируют с целлюлозным волокном в содово-щелочной среде с большим выходом. То, что подвергающийся крашению субстрат нерастворим в воде, не только не является необходимым условием реакции, но, наоборот, препятствует ей, так как топомимически гетерогенная реакция с целлюлозой затруднена [70]. Степень этого топомимического торможения реакции, как оказалось, зависит не только от субстрата, но и от специфических свойств красителя. Число ОН-групп в целлюлозном волокне ограничено, а в процессе фиксации оно еще снижается в связи с тем, что адсорбция красителя проходит с большей скоростью, чем та, которая соответствует степени замещения. Это объясняется пространственными затруднениями, связанными с большим объемом молекулы красителя. Следовательно, удельное насыщение волокна красителем тем ниже, чем больше молекулы красителя и выше его субстантивность [137]. Так как степень насыщения зависит от возможности проникновения красителя вглубь волокна, то она должна зависеть и от способа фиксации. При этом следует учесть, что чем меньше набухание волокна во время фиксации, тем ниже будет насыщение. Чем ближе к пределу насыщения, тем медленнее идет реакция фиксации и выход падает. Хотя глубина цвета на практике не достигает предела насыщения, признаками насыщенности волокна могут служить снижение скорости фиксации и падение выхода (которые

могут быть очень значительными, если для крашения применяли большое количество красителя) [210, 241].

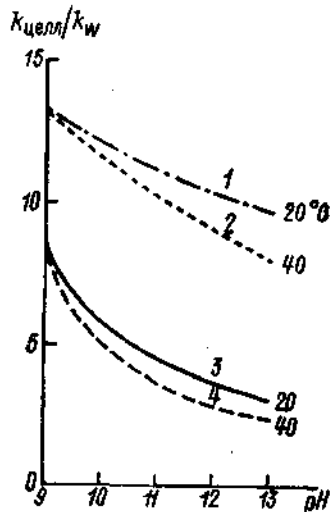
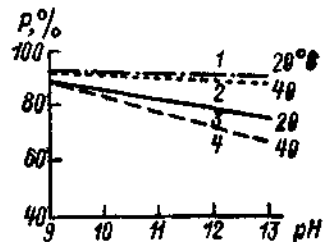


Рис. III. 20. Зависимость выхода фиксации  $P$  при крашении плюсовочно-накатным способом от рН и температуры; проявление — двухфазным влажным методом [70]:

Рис. III. 21. Зависимость отношения  $k_{целл}/k_w$  от рН для Левафиксового ярко-красного Е-2В при различных температурах:

1, 2 — вискозный штапель; 3, 4 — хлопок.

1, 2 — вискозный штапель; 3, 4 — хлопок.

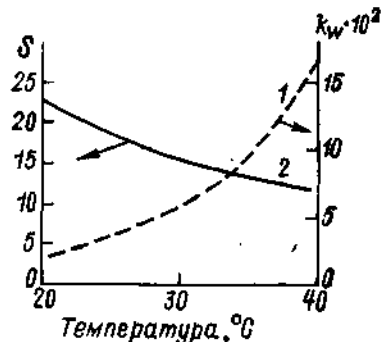
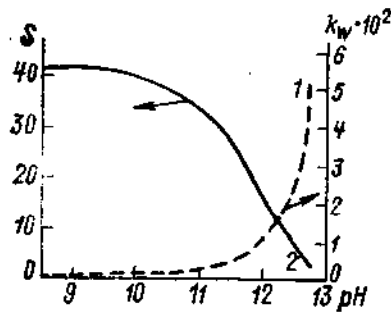


Рис III. 22. Зависимость субстантивности  $S (C_p/C_w)$  и активности Проционового ярко-красного М-2ВS от рН [146, 247]:

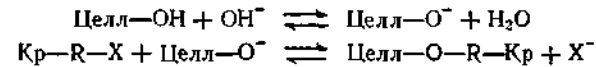
Рис. III. 23. Зависимость субстантивности и активности Проционового ярко-красного М-2ВS от температуры [146, 247]:

1 — активность; 2 — субстантивность.

1 — активность; 2 — субстантивность.

Влияние рН и температуры. Скорость фиксации, как и скорость гидролиза, зависит от рН, и при повышении рН резко возрастает [242—245]. Кривые фиксации становятся круче и быстро

переходят в прямую линию. Однако максимальные выходы, которые получаются в таких ускоренных процессах, ниже, чем при медленно идущих реакциях (рис. III. 20 и III. 21). В приведенных ниже уравнениях показана зависимость реакции замещения целлюлозы от рН [60]:



Судя по этому уравнению, зависимость реакций фиксации и гидролиза от рН должна быть одинаковой. Действительно, при крашении плюсованием скорость реакции красителя с целлюлозой почти так же зависит от рН, как реакция гидролиза (табл. III. 5) [70]. Однако, как уже указывалось в предыдущем разделе, скорость фиксации регулируется не только зависимостью реакций

Таблица III. 5

Константы скорости реакции Левафиксового ярко-красного Е-2В с хлопком. Крашение холодным плюсовочно-накатным методом, 1%-ная выкраска

рН	Степень фиксации, %	$\frac{k_{целл}}{k_w}$	$\frac{k_{целл}}{k_w}$	$k_{целл} \cdot \text{мин}^{-1}$
20 °C				
9	89	8,1	40,5	$6,8 \cdot 10^{-4}$
10	86	6,1	30,5	$3,8 \cdot 10^{-3}$
10,5	84	5,2	27,5	$9,2 \cdot 10^{-3}$
11	82	4,5	23,8	$2,2 \cdot 10^{-2}$
11,5	80,5	4,1	22	$5,5 \cdot 10^{-2}$
12	79	3,7	20	$8,2 \cdot 10^{-2}$
12,5	77	3,3	19	$10,5 \cdot 10^{-2}$
40 °C				
9	89	8,1	40	$8 \cdot 10^{-3}$
10	83,5	5,06	25	$3,75 \cdot 10^{-2}$
10,5	81	4,2	21	$8,4 \cdot 10^{-2}$
11	78	3,5	17	$1,8 \cdot 10^{-1}$
11,5	75,5	3,1	15,5	$4,6 \cdot 10^{-1}$
12	72,5	2,6	13	$6,4 \cdot 10^{-1}$
12,5	70	2,3	11,5	$7,6 \cdot 10^{-1}$
60 °C				
9	78,6	3,7	17	$4,1 \cdot 10^{-2}$
10	69,3	2,3	11	$2,0 \cdot 10^{-1}$
10,5	65,8	1,9	8,8	$3,8 \cdot 10^{-1}$
11	63,4	1,7	7,8	1,0

гидролиза и замещения целлюлозы от рН [57, 246]. В любом случае следует учитывать и влияние субстантивности и диффузии, так как субстантивность обратно пропорциональна значениям рН [57, 72, 146, 246, 247]. Значения рН ниже 11,5 не оказывают заметного влияния на количество красителя, способного связаться с волокном за счет субстантивности, но при дальнейшем повышении рН за счет диссоциации целлюлозы оно снижается (рис. III. 22). При повышении температуры скорость реакции с целлюлозой, как и скорость гидролиза, возрастает.

Однако субстантивность, которая очень важна при крашении из разбавленных растворов, при повышении температуры уменьшается (рис. III. 23).

Из констант скорости реакции (см. табл. III. 5), проходящих при разных температурах, легко вычислить энергии активации. Бонерт и Вайнгартен показали, что энергия активации реакции красителя с волокном ниже энергии активации реакции гидролиза [58].

С полученными ими данными согласуются результаты работы Бекманна [236], который сообщает не только о различных скоростях реакций гидролиза и взаимодействия красителя с волокнами, но и о разной зависимости констант этих скоростей от температуры, см. также [248].

Энергия активации реакции Левафиксового ярко-красного E-2B с природной целлюлозой равна 95,9 кДж/моль, с регенерированной целлюлозой 91,3 кДж/моль, с сорбитом — 90,85 кДж/моль, в то время как энергия активации гидролиза равна 103,0 кДж/моль. Аналогичные результаты получили Баумгарте и Файхтмайр [249] при исследовании реакций красителей сходного строения, но содержащих разные активные группы, с  $\alpha$ -метилглюкозидом, бутанолом и  $\alpha$ - и  $\beta$ -декстринами. По мере повышения температуры вероятность предпочтительного прохождения реакции красителя с волокном становится все меньше. Но, с другой стороны, при высоких температурах гетерогенную реакцию фиксации нельзя ускорить подобно гомогенной реакции, и поэтому отношение  $k_{\text{целл}}/k_{\text{ю}}$ , которое имеет очень важное значение для выхода, при повышении рН и температуры фиксации снижается.

Влияние вспомогательных средств на процесс фиксации. Применение мочевины в качестве вспомогательного средства в процессах фиксации оказалось особенно полезным в тех случаях, когда краситель наносят на волокно в виде концентрированных растворов или печатных паст, реакция проходит после предварительной термообработки в виде запаривания или термостабилизации. Мочевина способствует повышению скорости фиксации и увеличению выхода, а также лучшему проникновению в материал (рис. III. 24) [180, 243, 250—252]. При печатании вискозного штапеля полный выход достигается только после предварительной обработки раствором мочевины [253].

Количество мочевины, которое требуется добавлять для достижения оптимальной фиксации, может быть различным и зависит от субстантивности красителя и от температуры фиксации. По данным Каппони [254], определявшего оптимальную концентрацию мочевины для процесса термофиксации красителей группы дримареновых Z, чем выше температура фиксации, тем меньше концентрация мочевины, требующаяся для создания наилучших условий реакции. При крашении концентрированными растворами красителей мочевины способствует растворению красителя [255—258],

а с целлюлозой она взаимодействует, помогая набуханию. Мочевина увеличивает скорость диффузии красителя в волокно [259] и предотвращает его пересушивание в процессах сушки и термостабилизации [266]. Престон сообщает, что при повышении концентрации мочевины в растворе на 10% степень набухания целлюлозного волокна увеличивается на 5% [261]. Следовательно, добавление мочевины при применении активных красителей в плюсовочных растворах и в печатных пастах оказывает двойное действие: дезагрегирует краситель в растворе [262] и улучшает реакционную способность волокна. Баумгарте [260] установил, что мочевины вступает в реакцию с волокном в процессах щелочной термообработки, которые применяют для фиксации активных красителей, и во время которых происходит связывание азота мочевины с целлюлозой. При температурах выше 150°C мочевины разлагается с образованием аммиака, цианата аммония, биурета и циануровой кислоты [258, 263]. Образующиеся при разложении мочевины кислоты поглощают щелочь, что может неблагоприятно повлиять на реакцию красителя с волокном. Поэтому было предложено применять дициандиамид в качестве фиксирующего агента в процессах термофиксации [264—271]. Можно также применять вместо мочевины (или в смеси с нею) капролактамы [61] и другие амиды или производные мочевины [272]. Но наилучший выход дает применение мочевины. Препятствием для применения всех этих продуктов является их высокая стоимость.

Кроме реакции между волокном и мочевиной и разложением мочевины за счет щелочи, содержащейся в ткани, наблюдали и непосредственное взаимодействие красителя и мочевины при высоких температурах в тех случаях, когда краситель содержит винилсульфонильную группу [230, 272]. Поэтому, если крашение

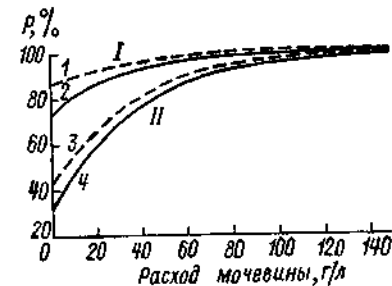


Рис. III. 24. Зависимость выхода фиксации активных красителей от содержания мочевины при высоких температурах [253]; термофиксация (1, 2) и запаривание (3, 4) в течение 60 с при 150°C:

1, 3 — вискозный штапель; 2, 4 — отбеленный хлопок.



такими красителями ведут при высокой температуре, добавлять мочевины нельзя [273, 274]. На скорость гидролиза активных красителей в водных растворах ее присутствие не влияет [275].

**Шерсть и полиамидные волокна.** Основным критерием устойчивости окраски шерсти активными красителями является степень ковалентной фиксации красителя на волокне [276], которая определяется индивидуальными свойствами красителя и условиями фиксации. Важнейшими факторами, влияющими на реакцию красителя с волокном, как уже было сказано ранее, является рН и

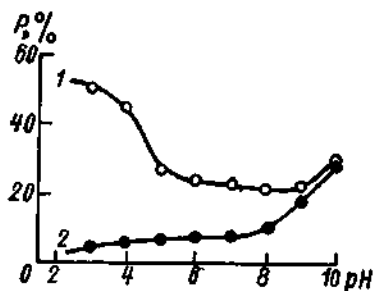


Рис. III. 25. Зависимость выхода фиксации  $P$  от рН. Крашение Ремазоловым ярко-синим R; 10%-ная выкраска необработанной шерсти; 50 °С; 2 ч [124]:

1 — адсорбция; 2 — фиксация.

температура реакционной среды [93, 99, 100, 107, 108, 124, 277—280], которые определяют и скорость адсорбции и скорость фиксации. Оба эти процесса можно исследовать отдельно друг от друга и характеризовать с помощью кривых адсорбции и фиксации.

Кривая адсорбции строится с помощью фотометрического сравнения красильных растворов до крашения и по окончании его. Скорость фиксации можно определить только, если известно количество красителя, выбранного 1 г волокна. Количество незакрепившегося на волокне красителя находят с помощью экстракции [281—284]. Способность шерсти к адсорбции и фиксации красителя, как правило, обратно пропорциональна значению рН (рис. III. 25—III. 27). Так как наиболее благоприятные условия для реакции красителя с волокном создаются при значениях рН, способствующих минимальному набуханию шерсти, то гетерогенная реакция с шерстью должна проходить при более высоких температурах, чем с хлопком, даже если применяют красители с очень

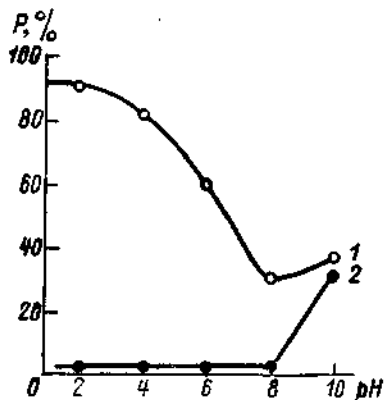


Рис. III. 26. Зависимость выхода фиксации  $P$  от рН. Крашение Ремазоловым ярко-синим R; 10%-ная выкраска окисленной шерсти; 50 °С; 2 ч [124]:

1 — адсорбция; 2 — фиксация.

высокой активностью. В процессе крашения шерсти, в отличие от хлопка, гидролиз играет лишь небольшую роль, так как аминокислоты обладают значительно более высокой нуклеофильностью и в слабнокислой среде гидролиз красителя весьма незначителен. Оптимальное значение рН реакции для каждого класса красителя находят определением степени фиксации как функции рН. Основной проблемой при крашении шерсти активными красителями является равномерность окраски. В отличие от крашения целлюлозных волокон, характеризующихся воспроизводимостью и равномерностью, крашение шерсти сильно зависит от свойств и поведения отдельных красителей и волокон. Построение кривых сродства и фиксации отдельных красителей позволяет подобрать наиболее благоприятные условия процесса, но не дает возможности сделать какие-нибудь общие выводы из-за различных свойств самих волокон. Разнородные химические и физические свойства шерсти являются препятствием для оценки реакций шерсти с активными красителями, с точки зрения их совместности на основании сравнения кривых адсорбции и фиксации. Адсорбция и фиксация в разной степени зависят от рН и это даст возможность регулировать их более или менее независимо друг от друга. Например, если крашение ведут красителями, содержащими  $\beta$ -сульфоксипропилсульфонильную группу  $-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{OSO}_3\text{Na}$  для взаимодействия с волокном необходимо, чтобы прежде всего образовался винилсульфон и поэтому нужно соответственно регулировать рН, так как в щелочной среде анионный краситель практически не имеет сродства к волокну [285—288].

Кроме растворимых активных красителей, с шерстью и регенерированными белковыми волокнами способны вступить в реакцию и нерастворимые в воде красители [289]. Но применение этих красителей ограничивается синтетическими полиамидами. На рис. III. 28 проводится сравнение процессов фиксации проциановых и процилановых красителей (процилановые красители — это металлические комплексы азокрасителей, содержащих активные группы, например  $-\text{NHCOCH}=\text{CH}_2$ ).

Для того чтобы различия в свойствах отдельных красителей и волокон не сказывались на равномерности крашения, в красильную

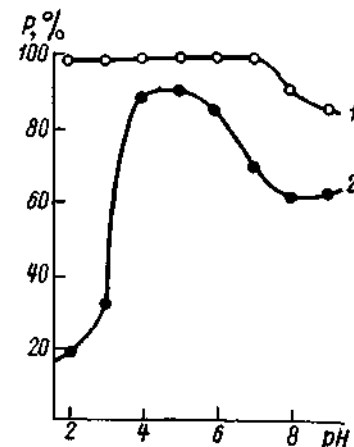


Рис. III. 27. Зависимость выхода фиксации  $P$  от рН. Крашение Ремазоловым ярко-синим R; 10%-ная выкраска частично восстановленной шерсти; 50 °С; 2 ч [124]:

1 — адсорбция; 2 — фиксация.

ванну добавляют вспомогательные вещества, способствующие выравниванию [101a, 290—295]. Особенно пригодными для этого оказались продукты оксиэтилирования, содержащие азот, например, соединения, получающиеся взаимодействием алифатических аминов с 15—30 моль окиси этилена [296—298], а также бромид цетилтриметиламмония [299, 300] или бромид стеариоламинопропилтриметиламмония [301]. Описано также применение фосфониевых соединений [299]. Однако применение очень высоких концен-

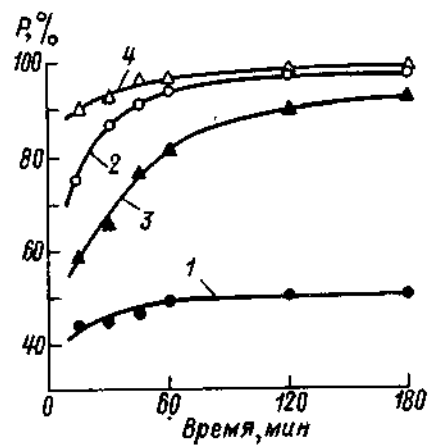


Рис. III. 28. Выход фиксации  $P$  и выделение красителя из ванны при крашении шерсти проционовыми и процилановыми красителями при  $100^\circ\text{C}$  [279]:

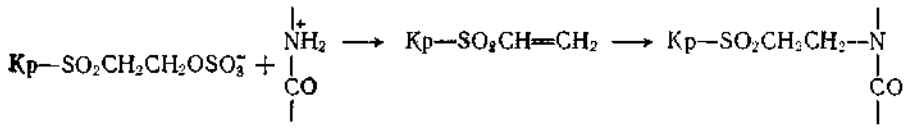
- 1—фиксация проционовых красителей;
- 2—выделение проционовых красителей;
- 3—фиксация процилановых красителей;
- 4—выделение процилановых красителей.

траций вспомогательных средств снижает средство к красителю. Обычно рекомендуют добавлять 1—2% вспомогательного средства независимо от глубины, окраски. Поверхностно-активные вещества, содержащие азот, можно применять в сочетании с анионными соединениями, например динатрифталилдисульфокислотой, триизопротилнафталиндисульфокислотой или олеилсульфатом [302]. Проведенные эксперименты показали, что вполне пригодны также следующие типы соединений: диэтиламыды жирных кислот [303—306] и продукты их эпоксилирования, а также соли жирных аминов, например, октадециламина или 1-амино-2-алкилимидазолина и алкиламинотриазола в комбинации с производными полигидроксиэтилена или полигидроксипропилена [307]. Равномерность окраски шерсти активными красителями можно улучшить предварительной обработкой вспомогательными средствами при низкой температуре, а затем проведением крашения при высокой температуре [308]. О механизме действия таких вспомогательных средств пока не существует единого мнения. Было обнаружено, что они вступают в реакцию и с красителем и с волокном, ускоряют процессы адсорбции и фиксации и повышают степень фиксации. Поэтому можно считать, что вспомогательные средства способствуют фиксации и оказывают непосредственное влияние на гетерогенную реакцию. Существующее предположение о том, что действие эгализирующих средств происходит за счет замедления реакции, неверно, во всяком случае по отношению к активным красителям.

Запатентовано несколько способов улучшения способности шерсти связывать краситель путем предварительной обработки вос-

становителями, в качестве которых применяют, например, тиогликолевую кислоту [309], меркаптобензойную кислоту [310], сульфит моноэтаноламина [311] и сульфит натрия [312].

Другим способом повышения реакционной способности кератиновых волокон является предварительная обработка шерсти сначала перекисью водорода с последующим восстановлением ее содержащими серу соединениями [313]. Можно также проводить крашение шерсти в герметических пакетах при низких температурах с добавлением 20 мл/л уксусной кислоты или 50 мл/л 80%-й муравьиной кислоты и 200—300 мл/л этилового спирта [314]. Разработаны специальные вспомогательные средства для непрерывных способов крашения шерсти активными красителями [315]. Реакцию с волокном можно ускорить запариванием или в особых случаях обработкой перегретым паром [316]. Синтетические полиамидные волокна можно окрашивать не только активными красителями для шерсти, которые были получены из кислотных красителей [317—321], но и специально разработанными для них нерастворимыми в воде активными красителями, крашение которыми ведут так же, как дисперсными красителями [318, 322—326]. В этом случае гетерогенная реакция проходит не за счет образования солеподобной связи с волокном, а с помощью механизма растворения. Были также сделаны попытки придания акриловым волокнам реакционной способности по отношению к активным красителям. Акриловое волокно нитрон можно окрашивать ремазолами с предварительной обработкой солями гидроксиламина. Максимальный выход красителя, связывающегося с волокном по приведенной ниже реакции, оказался равным 18—25% [327]:



Процинылы — специальная группа красителей для полиамидов, крашение которыми проходит по механизму растворения. При употреблении анионных красителей синтетические полиамиды можно окрашивать только в присутствии эгализаторов. Монкрифф [328] и Калонтаров и Хархаров [329] провели специальные исследования выравнивающих средств для крашения активными красителями. Реакция красителя с волокном начинается при запаривании [330, 331] или кипячении в красильной ванне. При этом требуется большее количество щелочи, чем для крашения шерсти. Можно также вести процесс в кислой среде, а затем проводить фиксацию щелочью, иногда при высокой температуре [332].

Шор измерил активность хлортриазинового красителя на простых моделях, содержавших функциональные группы шерсти и других белковых веществ [333]. Затем он провел крашение хлорированной шерсти монохлортриазинным красителем и рассчитал

константы скорости реакции красителя с волокном с помощью уравнения Данквертса. Полученные константы хорошо согласуются с константами активности, вычисленными для модельных соединений. Шор исследовал также относительную долю участия отдельных реакционных центров в общей реакционной способности шерсти.

### Удаление незакрепленного красителя с волокна

**Целлюлозные волокна.** При взаимодействии активного красителя с целлюлозным волокном химическую связь с волокном образует не весь краситель, часть его только адсорбируется, т. е. связывается с волокном за счет субстантивности. Эту часть красителя необходимо удалить с волокна промывкой и полосканием. Как правило, это гидролизированный краситель. Однако если фиксация не была доведена до конца перед промывкой, то может произойти смывание красителя, который был способен вступить в реакцию с волокном, но был удален раньше, чем успел это сделать. Частицы красителя, не связанные с волокном химически, а только адсорбированные им, при мокрых обработках будут закрашивать соседние участки ткани. Следовательно, высокая прочность к мокрым обработкам, характеризующая активные красители, может быть достигнута лишь тогда, когда с волокна будет удален весь краситель, связанный с ним только за счет субстантивности. Это особенно важно при получении печатных рисунков насыщенными темными тонов, так как при этом с окрашенными участками ткани соседствуют белые неокрашенные места. Решающим фактором при промывке окрасок и печатных рисунков, полученных с помощью активных красителей, является их прочность к действию холодной воды, так как при кипячении закрашивания хлопчатобумажной ткани не происходит. Однако активные красители с высокой степенью субстантивности могут перейти на хлопок в условиях промывки. Если они на этой стадии способны вступить в реакцию с волокном, то может произойти необратимое закрашивание белых участков ткани. Если не вступивший в реакцию активный краситель в первой промывочной ванне просто мигрирует из набухшей пленки в соседние неокрашенные участки ткани, то в промывочной воде может содержаться щелочь, которая способна зафиксировать краситель на этих участках. Это приводит к нечетким контурам рисунка и к тусклым окраскам товара. Можно считать, что способность к смыванию характеризуется скоростью, с которой данное количество несвязанного химически красителя может быть удалено с волокна горячим полосканием. Она зависит от степени субстантивности красителя и от скорости диффузии. Субстантивность, в свою очередь, определяет возможность адсорбции красителя волокном и реадсорбции его из загрязненных промывных вод. Практически важным является не абсолютное ко-

личество красителя, которое может смываться с волокна, а его относительная способность к смыванию, находящаяся в прямой зависимости от выхода, так как чем больше красителя должно быть смыто с волокна, тем большее значение приобретает проблема смывания.

Относительную способность к смыванию определяют сравнением скоростей смывания красителя с окрасок или печатных рисунков одинаковой интенсивности. Для осуществления количественного сравнения был предложен ряд тестов, при проведении которых следует учитывать время, требующееся для получения бесцветной промывочной воды, а также реадсорбцию и маркость красителя. Время, необходимое для получения чистой промывочной воды, — это время, в течение которого выкраску или печатный рисунок необходимо промывать теплой водой (меняя промывные ванны) до тех пор, пока промывная вода не будет больше содержать красителя. Кривую относительной способности к смыванию строят с помощью фотометрического определения содержания красителя в промывных ваннах, выраженного в процентах от общего количества красителя, которое должно быть смыто с волокна. Полученная кривая смывания зависит от глубины цвета, выхода и загустителя (чаще всего, альгината натрия) и снимается для какого-нибудь определенного текстильного материала. Способность активного красителя к смыванию — очень важный характерный признак, который необходимо учитывать при практическом применении. Эта величина может служить для сравнения свойств и поведения различных красителей [180, 232, 240]. Мейер [334] предложил несколько методов определения степени закрашивания образца и маркости красителей.

Для полного использования высоких скоростей крашения, необходимых для процессов плюсования и текстильной печати, необходимо учитывать и способность к смыванию и скорость фиксации при выборе скоростей, с которыми окрашиваемые материалы должны проходить через красильную ванну или печатную машину. Майер-Виндхорст и Шрауд [335] составили уравнение для расчета скорости смывания активных красителей, в котором она подчиняется экспоненциальному закону. На рис. III. 29 показан простейший пример, демонстрирующий способность активного красителя смываться с волокна [180]. Изображен процесс смывания несубстантивного соединения промывным раствором, разбавленным до бесконечности. Формально это уравнение совпадает с тем, которое было предложено для определения скорости реакции красителя с соединением, содержащим бесконечный избыток ОН-групп (см. стр. 258). В условиях проведения теста константу скорости смывания  $x$  можно использовать для характеристики способа применения данного активного красителя. Она зависит от температуры и качества окрашиваемого материала. Значение этого метода

можно оценить, если сравнить кривую смывания несубстантивного красителя, пригодного для крашения непрерывным способом с кривой красителя, крашение которым ведут методом истощения ванны. Кривая, которая была получена для Левафиксового ярко-красного Р-3В, почти точно соответствует кривой для несубстантивного соединения. Факторы, регулирующие процесс смывания, т. е. равновесное состояние крашения, диффузия, адсорбция, десорбция и теплота крашения гидролизованных активных красителей, была рассчитана Балашовой и Садовым для Проционового желтого RS и Проционового ярко-синего RS.

#### Шерсть и полиамидные волокна.

Если у активных красителей субстантивность по отношению к хлопку значительно ниже, чем у прямых, то сродство к шерсти и полиаидам у анионных активных красителей такое же, как у кислотных, и поэтому незафиксированный химически на волокне краситель не может быть смыт с него простым полосканием. Кроме того, неустойчивость шерсти к щелочам не позволяет проводить щелочную мыловку при кипении как в случае хлопка. Основной задачей активного крашения шерсти, кроме равномерной окраски, является максимальная степень фиксации, так как она сводит к минимуму проблему смывания красителя. Поэтому прочностные свойства активных красителей для шерсти характеризуют не

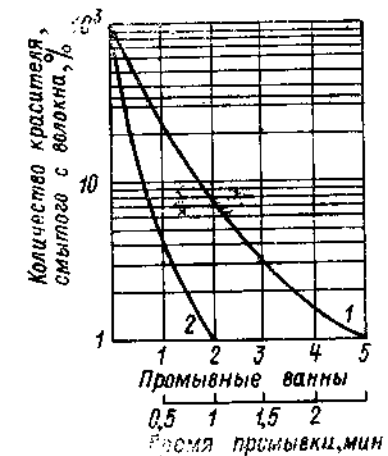


Рис. III. 29. Зависимость смывания красителя с волокна от времени промывки (константа скорости реакции рассчитана как псевдомолекулярная) [180]:

1 — Левафиксовый ярко-красный E-2B;  
2 — Левафиксовый ярко-красный P-3B.

прочность связи с волокном, а степень фиксации, которая может быть достигнута для данного красителя (см. стр. 252). Наиболее важными прочностными показателями, с помощью которых можно определить, какое количество красителя не связано с волокном химической связью, являются прочность к поту и к влажной декатировке, а также к проведению однованного крашения изделий из смешанных волокон. Солеподобная связь выдерживает тест на водостойкость при 40 °С в отличие от адсорбционной связи (за счет субстантивности).

Если активный краситель способен образовать с шерстью особенно прочную связь за счет побочной валентности ароматической хромофорной системы, то та часть красителя, которая связана с волокном не через активную группу, будет вести себя так, как краситель соответствующего класса. Поэтому было предложено

вводить активные группы в металлические комплексы красителей (2 : 1) для повышения прочности к стирке.

При крашении обычными анионными активными красителями в темные цвета требуется проведение заключительной обработки аммиаком для удаления с волокна непрореагировавшего красителя. Для этой цели применяют 2—4% аммиака (25%-го) при 60—80 °С (рН 8—8,5). Особое значение имеет чистота товарного красителя, так как если в нем содержатся примеси, степень фиксации может понизиться.

## УСЛОВИЯ ПРИМЕНЕНИЯ

### Гидролиз красителя и его скорость

Способность активных красителей вступать в реакцию с водой играет чрезвычайно важную роль не только в самом процессе крашения, но и при хранении красителей, плюсовочных растворов и печатных паст, а также при изготовлении горячих красильных растворов [142, 144, 146, 247, 337].

Разложение красителя за счет гидролиза начинается уже в условиях синтеза и во время сушки и измельчения отдельных партий. Если количество гидролизованного красителя в различных партиях неодинаково, то это следует учитывать при установлении стандартов. Устойчивость во время сушки и хранения можно регулировать уровнем рН раствора, из которого выделяют краситель. Некоторые красители можно выделять из слабокислых растворов без потери активности за счет преждевременного гидролиза, другие, например высокоактивные галогенсодержащие гетероциклы, которые легко протонируются [57, 338а, 339], можно выделять и хранить только в нейтральной среде. Дихлортриазиновые красители лучше всего выделять из буферных растворов. Если такие растворы входят в состав товарного продукта, то стабильность его значительно повышается, так как даже следы выделяющегося HCl могут вызвать катализ, который способен инактивировать большие партии красителя за весьма короткое время. Поэтому при приготовлении красильных и плюсовочных растворов и печатных паст из одинаковых количеств различных красителей получаются разные значения рН. С другой стороны, если в одинаковых количествах различных красителей, даже содержащих одни и те же активные группы, требуется установить определенный уровень рН, то расход щелочи может быть различным (рис. III. 30), что объясняется разным содержанием хромофорных групп, способных к диссоциации. Следовательно, часть щелочи расходуется на нейтрализацию, в то время как другая ее часть медленно поглощается за счет гидролиза. Это особенно заметно в тех случаях, когда расход щелочи невелик. В итоге, уровень рН, при котором красильные и плюсовочные растворы и печатные пасты наиболее

устойчивы, зависит 1) от типа и концентрации щелочи, 2) от химической структуры и концентрации красителя, 3) от типа и количества добавленного буфера или соли.

Вследствие того, что растворы разных красителей, даже принадлежащих к одной группе, имеют различные значения pH до процесса крашения, они с самого начала попадают в разные условия и гидролиз их идет неодинаково. Для создания приблизительно равных условий для всех применяемых красителей щелочь

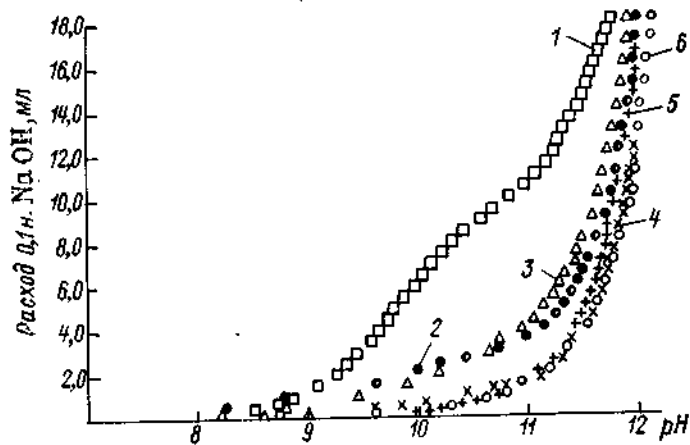


Рис. III. 30. Кривые титрования плюсовочных растворов левафиксовых E 0,1 н. NaOH при 0°C:

1—Левафиксовый ярко-желтый E-3G; 2—Левафиксовый ярко-красный E-2B; 3—Левафиксовый золотисто-желтый E-G; 4—вода; 5—Левафиксовый желтый E-RL; 6—Левафиксовый ярко-синий E-B.

добавляют в избытке и в качестве щелочных доноров обычно применяют буферные соединения. Чаще всего употребляют бикарбонат натрия, кальцинированную соду и их смеси, едкое кали, едкий натр,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , метасиликат натрия; и их смеси [340—342]. Красильные растворы часто содержат 50—80 г/л поваренной соли и pH таких растворов значительно ниже, чем при той же концентрации щелочи, но без соли. Следовательно, на буферность красильных растворов влияет и высокая концентрация соли.

Если при крашении из разбавленных растворов целлюлозу и краситель загружают в ванну до добавления кальцинированной соды, то в плюсовочных процессах и текстильной печати может пройти довольно большой промежуток времени между подщелачиванием красильного раствора и взаимодействием красителя с целлюлозой. Время, в течение которого можно хранить готовый красильный раствор без заметного уменьшения активности, называют устойчивостью раствора или устойчивостью печатной пасты. Обычно за это время pH красильного раствора или пасты снижается и поэтому условия реакции изменяются, хотя и незначи-

тельно. Понижение pH, вероятно, происходит за счет поглощения  $\text{CO}_2$  из воздуха и расходования щелочи на гидролиз активной системы. Расход щелочи на каждую молекулу гидролизованного красителя соответствует нейтрализации двух эквивалентов кислоты и поэтому падение pH за счет гидролиза больше его снижения во время фиксации. Все вышесказанное относится к красильным растворам и пастам, содержащим кальцинированную соду, обладающую слабым буферным действием при pH 11. Наоборот, pH плюсовочных растворов и печатных паст, содержащих бикарбонат, не снижается при стоянии, а слегка повышается [232, 240], а если они содержат смесь кальцинированной соды и бикарбоната в соотношении 1 : 1, то он остается постоянным. С другой стороны, при крашении или печатании красильными составами, pH которых понизился вследствие частичного гидролиза, не только происходит уменьшение выхода из-за потери красителя, но и увеличивается продолжительность фиксации благодаря снижению скорости реакции. Однако ее можно снова повысить добавлением щелочи.

При крашении дихлорхиноксалиновыми и дихлортриазиновыми красителями можно добиться более высокого выхода, если создать условия для вступления в реакцию второго атома хлора. Дихлортриазиновый краситель гидролизует в содово-щелочном растворе при 25°C в течение 2 ч до остаточной активности 10%, в то время как дихлорхиноксалиновый краситель в тех же условиях сохраняет 93% активности. Монохлортриазиновый краситель за этот же период практически не подвергается гидролизу. Поэтому для крашения высокоактивными красителями была разработана специальная измерительная аппаратура, позволяющая синхронизировать приготовление щелочного плюсовочного раствора с его расходом во время процесса плюсования таким образом, чтобы щелочь и краситель смешивались только после того, как начался процесс фиксации [343—345]. Измерительную аппаратуру применяют также в тех случаях, когда крашение ведут красителями средней активности, но со сравнительно сильными щелочами для повышения скорости реакции, так как щелочь может оказаться слишком сильной и нарушить устойчивость красильных растворов [346].

Подобно возрастанию скорости реакции при повышении температуры увеличивается и реакционная способность активных красителей, а следовательно, и гидролиз, при растворении их в горячей воде (это бывает необходимо для ускорения процесса). Для обеспечения быстрого охлаждения раствора к порошку красителя, залитому горячей водой, добавляют мочевины (которую обычно применяют как вспомогательное средство, способствующее растворению и фиксации). Эндотермический процесс растворения мочевины способствует быстрому охлаждению раствора. Щелочь добавляют по достижении температуры, при которой должно проходить крашение. Если растворение проводят при высокой температуре в воде, имеющей щелочную реакцию, то высокоактивные

красители могут подвергнуться гидролизу. То же происходит и при употреблении активных красителей вместе с щелочными дисперсными красителями для непрерывного крашения смешанных тканей из полиэфира и хлопка. Обычно при этом к плюсовочным растворам добавляют лишь небольшие количества мочевины и поэтому, если применяют высокоактивные красители, температура растворения приобретает особо важное значение. Если для процесса крашения требуется высокая скорость диффузии, то подбирают такие красители, которые легко растворяются даже при комнатной температуре [347]. При сравнении скоростей гидролиза активного красителя в плюсовочном растворе и печатной пасте легко заметить, что при одинаковом исходном pH гидролиз в печатной пасте идет значительно медленнее, чем в менее концентрированном невязком плюсовочном растворе. Зависимость скорости гидролиза от вязкости можно объяснить затруднением свободного движения активных частиц. Тот факт, что гидролиз зависит от концентрации, выражается также повышением стабильности плюсовочного раствора в высоких концентрациях, особенно в случае сильно ассоциированных красителей [138—140].

### Крашение методом истощения ванны

Из ванн с большим модулем. Крашение обычно состоит из двух стадий: 1) физического процесса адсорбции красителя из содержащего соль раствора за счет субстантивности, 2) реакции красителя с волокном под действием щелочи после достижения состояния равновесия. Первая стадия обычно продолжается 30 мин, а вторая — 90 мин. Уровень адсорбции в первой стадии зависит от субстантивности, которая может быть различной не только у красителей, принадлежащих к разным группам, но и у красителей одной и той же группы [348—351]. На рис. III. 12 (стр. 278) изображены процессы адсорбции и фиксации высокоактивного красителя Цибакронового морского синего RE, проходящие в две стадии. Кроме этого метода, известного под названием «метод нормального крашения», разработан другой, проходящий в одну стадию (метод «все сразу»), который показан на рис. III. 13 (стр. 278). Здесь соль, щелочь и краситель загружают одновременно, крашение начинают при низкой температуре и затем медленно нагревают до той температуры, при которой проходит фиксация. Такой процесс очень легко осуществить технически, но он трудно поддается контролю и не всегда удается добиться наиболее благоприятных результатов.

Легче контролировать крашение методом истощения ванны, который называют также «методом миграционного крашения». Краситель применяют так же, как в процессе «нормального крашения», но соль добавляют частями до загрузки щелочи. Это дает возможность регулировать адсорбцию даже при применении кра-

сителей с высокой субстантивностью и концентрированных растворов для крашения плотнотканых материалов. В качестве щелочного агента чаще всего применяют кальцинированную соду. В особых случаях, например при высоких температурах, для достижения лучшей пенетрации употребляют бикарбонат. Однако для красителей с низкой активностью можно использовать и более сильные щелочи, например едкий натр, тринатрийфосфат или смесь едкого натра и кальцинированной соды в концентрированных красильных растворах. Для того чтобы процесс проходил за 2 ч, крашение высокоактивными триазиновыми красителями (проционы M) ведут при 20—30 °C, дихлорхиноксалиновыми (левафиксовые E) — при 40 °C, винилсульфовыми (ремазолы) — при 60 °C, монохлортриазиновыми (проционы H, цибакроновые) — при 60—70 °C и трихлорпиримидиновых (дримареновые, реактоновые) — при 80 °C. Если процесс проходит при 20—40 °C, то красители называют холодными, при 60—80 °C — теплыми. По мере повышения температуры крашения субстантивность падает и это компенсируют добавлением соли. Содержание соли (NaCl или Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) в красильных растворах для холодных красителей равно около 50 г/л, для теплых 50—100 г/л, а в концентрированных растворах 200 г/л для обоих типов красителей. Модуль ванны зависит от свойств окрашиваемого товара и конструкции красильных машин и колеблется между 5 : 1 и 50 : 1. Он играет большую роль в адсорбционном равновесии, причем чем выше модуль, тем ниже выход фиксации. Ясно, что влияние модуля ванны на выход фиксации тем сильнее, чем ниже субстантивность красителя и у красителей холодного типа оно сравнительно мало. При крашении методом истощения ванны эти красители дают наиболее высокие выходы (между 70 и 90%).

Плотнотканые изделия, особенно вязкозный штанель, следует окрашивать при высоких температурах для предотвращения сильного набухания волокна. Повышение активности холодных красителей в этом случае компенсируется применением бикарбоната натрия в качестве щелочного агента [352, 353]. Обычно крашение активными красителями бывает равномерным, но в некоторых случаях при крашении тканей получается полосатость окраски. Такие дефекты чаще всего встречаются при применении трехцветных смесей, особенно для получения синих и серых тонов. Повышенного внимания требуют также крашение тканей из мерсеризованного хлопка высокой крутки на роликовых красильных машинах и интерлочного хлопчатобумажного полотна в жгутовых барках, а также крашение хлопчатобумажной пряжи высокой крутки на паковках или бобинах плотной намотки [354, 355]. Было проведено и опубликовано множество исследований крашения целлюлозы различной обработки и разного качества активными красителями с использованием всех новейших технических усовершенствований [61, 72, 147, 177, 231, 248, 340, 356—364].

Ниже сравниваются условия крашения высокоактивных и менее активных красителей (на примере дихлор- и монохлортриазино-вых красителей) в роликовых красильных машинах:

Температура Щелочной агент	Проценовые М 30—60° С Кальцинированная сода или смесь ее с бикар- бонатом натрия 30—60 г/л	Проценовые Н 60—30° С Едкий натр
Концентрация электро- лита	Около 1 ч	40—100 г/л
Продолжительность кра- шения без мыловки	Около 1 ч	Около 1 ч

Описаны разные методы улучшения равномерности окрасок при обычных методах крашения и в особых случаях. Например, если красители дают неравномерные окраски в нейтральной среде, то в красильном растворе следует создать слабо-кислую среду в начале процесса добавлением  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , а в конце процесса загрузить какой-нибудь связывающий кислоту агент [364]. По другому способу товар сначала обрабатывают только чистой водой, а затем добавляют концентрированный раствор красителя и соль [365]. В качестве наиболее пригодного для активных красителей метода предложено крашение на перфорированных навоях [366]. Можно также окрашивать волокно в массе в красильном растворе без циркуляции [367]. Этот метод является переходом к холодному плюсовочно-накатному методу.

Из ванн с низким модулем (плюсовочно-накатный и пед-рол методы). Высокая способность активных красителей к диффузии и возможность получения прочных окрасок даже при низких температурах привели к дальнейшей разработке непрерывных методов крашения целлюлозных волокон: плюсовочно-накатного и пед-рол. При крашении этими способами штучные изделия пропитывают красильным раствором, накатывают на ролик и медленно вращают его до тех пор, пока реакция между волокном и красителем не пройдет полностью.

Ниже сравнивается быстрое и медленное крашение (холодный плюсовочно-накатный метод с применением щелочи) [389]

Быстрое крашение	Медленное крашение
Легче: контролировать температу- ру, подгонять цвет под образец; достигать равномерности окраски, составить рецептуру и подбирать режим крашения; выбор продол- жительности реакции	Лучше: кроющая способность, на- пример, при крашении изделий из вискозного штапеля и некоторых поплинов из мерсеризованного хлопка
Лучше: фиксация красителя на хлопке	Лучше: фиксация на вискозе (ле- котерых красителей)
Меньше: требуется места и обо- рудование	Смеситель: требуется не всегда Необходима: для окраски в бн- рузовые тона

Для крашения шерсти этими методами пользуются редко, так как шерсть обладает большим сопротивлением диффузии и,

кроме того, шерстяные изделия не выпускают большим метражом. Эти плюсовочные процессы представляют собой тот же метод истощения ванны, но с очень низким модулем. Так как крашение с низким модулем ванны меньше зависит от субстантивности, в этих процессах можно применять красители с низкой субстантивностью (табл. III. 6).

Таблица III. 6

Сравнение крашения немерсеризованного хлопка красителями с разной субстантивностью (1% красителя от массы ткани) [389]

Метод крашения	Степень фиксации, %	
	Проценовый ярко-жел- тый Н-3GS (средство от умеренного до высо- кого)	Проценовый ярко- желтый Н-133 (средство: низ- кое)
Периодический		
Модуль ванны 30:1	42	8
Модуль ванны 5:1	70	23
Холодный плюсовочно (щелочной)- накатный	75	58
Плюсовочно(щелочной)-термозоль- ный с промежуточной сушкой	77	75
Плюсовочно (щелочной)-запарной с промежуточной сушкой	78	67

Холодный плюсовочно-накатный метод применяют значительно чаще, чем пед-рол, так как для него требуется только одна плюсовка и крашение можно вести при комнатной температуре [254, 338, 342, 343, 345, 346, 368—385]. Для крашения способом пед-рол разработаны специальные горячие камеры [386]. Зависимость скорости реакции красителя с волокном от pH позволяет ускорить процесс крашения добавлением в плюсовочный раствор сильных щелочей, например кальцинированной соды, тринатрийфосфата, метасиликата, едкого натра или их смесей. Подбором щелочного агента можно довести продолжительность реакции до любой требуемой величины; для дихлортриазиновых и трихлорхиноксалиновых красителей она составляет несколько часов, а для полного закрепления хлорпиримидиновых требуется 1—2 дня. В некоторых случаях для предотвращения преждевременного гидролиза красителя во время плюсования, необходимо применять смеситель. Плюсовочный раствор обычно содержит кроме красителя 50—150 г/л мочевины, которая способствует растворению и фиксации красителей, и какое-нибудь смачивающее средство. Решающее значение имеет тщательная предварительная обработка изделий перед крашением. Для дальнейшего практического применения окрашенного материала очень важно также, чтобы незакрепленный краситель легко смывался с волокна. Холодный плюсовочно-на-

катный метод обычно дает наиболее высокие выходы, так как он проходит при температуре и концентрации, которые наиболее благоприятны для реакции красителя с волокном. Крашение ведут не только в одну стадию, когда краситель и щелочь загружают одновременно, но и в две стадии, так как этот метод позволяет применять сильные щелочи для ускорения фиксации, не допуская гидролиза. В этих случаях фиксацию проводят накаткой изделий при комнатной температуре или методом термошока. В табл. III. 7 приведены составы проявляющих растворов для ремазоловых красителей.

Таблица III. 7

Составы растворов для двухванного крашения [390]

Метод	№	NaOH 27%-ный, мл	NaCl, г	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> бв., г	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> бв., г	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , г	KCl, г
Двухванный с запариванием	1	30	100	—	150	50	—
	2	30	180	—	150	50	—
	3а	30	150	—	180	—	40
	4	30	180	—	100	100	—
	5*	—	—	—	—	—	—
Скоростной зрельник	6	100	100	—	150	50	—
	7	100	180	—	150	50	—
Фиксация инфракрасными лучами	8	100	100	—	150	50	—
Холодная накатка	9	100	—	180	150	50	—
	10	100	180	—	150	50	—
	11	100	—	180	150	—	40
	12*	—	—	—	—	—	—
Влажная фиксация	13	70	100	—	150	50	—
	14	70	66	—	180	—	40
	15*	70	200	—	—	50	—

\* Добавлено жидкое стекло.

Необходимым условием пригодности активного красителя для крашения целлюлозных волокон холодным плюсовочно-накатным способом является достаточно высокая субстантивность для обеспечения полного выбирания красителя из плюсовочного раствора. При проведении этого процесса нелегко получать равномерные окраски без пятен и разнотонов на концах кусков ткани и без изменения окраски от кромки к кромке и от кромки к центру [387, 388]. Однако все эти трудности были преодолены при конструировании современных плюсовочных каландров и в настоящее время можно считать холодный плюсовочно-накатный метод наиболее надежным методом крашения активными красителями [389, 390].

## Непрерывные методы крашения и текстильная печать

Если пренебречь тем, что печатные рисунки можно фиксировать методом накатки, то можно считать, что непрерывное крашение и процессы печатания по кинетике отличаются от методов истощения ванны прежде всего более высокой скоростью фиксации. Краситель переходит из раствора к реакционным центрам волокна не в равновесном процессе выбирания из ванны, но при испарении жидкой фазы. Высокая субстантивность может помешать плюсованию и привести к пятнистости окраски [183, 223, 236, 237, 389—391]. С другой стороны, если субстантивность недостаточно велика, то краситель может мигрировать с волокна во время сушки и, если условия во время сушки окажутся неодинаковыми, окраска будет неравномерной. Поэтому при проведении непрерывного крашения необходимо обращать внимание на продолжительность пребывания в красильном растворе, смачиваемость материала и вязкость плюсовочного раствора. Для непрерывных процессов крашения и текстильной печати наиболее пригодны красители с низкой субстантивностью и высокой способностью к диффузии [182, 392]. Фиксацию проводят щелочным шок-методом (т. е. шок-методом с помощью концентрированного раствора щелочи в электролитической ванне в машине для обработки ткани врасправку) или термошок-методом или же комбинируя щелочную и термообработку [393, 394].

Красители, которые способны к фиксации в кислой среде, подвергают смешанной обработке кислотным катализатором и сухим теплом. Здесь также в зависимости от того, загружают ли щелочь и краситель одновременно или отдельно, методы подразделяются на одно- и двухванный или одно- и двухступенчатый [395—397]. Следует специально упомянуть об однованном плюсовочно-запарном методе, о двухванном плюсовочно-запарном методе, об однованном плюсовочно-гермозольном и двухванном щелочном шок-методе. Одно- и двухванные методы были разработаны для печатания и крашения активными красителями смешанных тканей из полиэфира и целлюлозы [230, 398—400].

В процессе однованного крашения краситель наносят на ткань одновременно с щелочью и затем фиксируют его запариванием или сухим теплом при 100—102 °С. При двухванном крашении ткань плюсуют красителем с добавлением мочевины, затем проводят промежуточную сушку и после прохождения ткани через щелочную ванну фиксируют запариванием или сухим теплом. Для предотвращения миграции красителя с окрашенного материала в химической ванне в нее добавляют большое количество соли. Фиксацию можно также проводить щелочным шок-методом без запаривания или сухой термообработкой, если повысить температуру в химической ванне [401]. Например, нейтральную печать Проционовым ярко-красным М-2BS или Проционовым рубиновым



M-BS фиксируют после промежуточной сушки в ванне, состоящей из 20 г кальцинированной соды, 0,6 г едкого натра, 10 г сульфата натрия и 100 г воды, продолжительность фиксации 15 с при 30 °С [402]. При применении красителей с низкой активностью температуру фиксации приходится поднять до 95 °С. Окрашенный или напечатанный материал пропитывают щелочным проявляющим раствором и проводят фиксацию прогоном ткани по воздуху [403]. Можно также разбрызгивать связывающий кислоту агент [404].

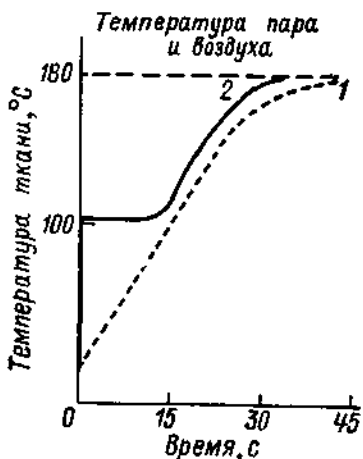


Рис. III.31. Скорость нагревания текстильного субстрата горячим воздухом (1) и перегретым паром (2) [410].

Для повышения стабильности плюсовочного раствора или печатной пасты было предложено применять щелочные доноры, которые обнаруживают свое связывающее кислоту действие только после нагревания выше 80 °С. При этой температуре они выделяют карбонаты щелочных или щелочноземельных металлов и летучие побочные продукты или такие продукты, которые легко смываются [405]. Необходимую для фиксации щелочь можно также нанести на волокно предварительным пропитыванием [406]. Скорость фиксации по способу, термошока зависит не только от активности красителя и от природы щелочного агента, но и от температуры фиксации и от времени, требующегося для нагревания ткани (рис. III.31) [407]. На рис. III.32 приведено сравнение способов фиксации в различной аппаратуре при крашении одним и тем же способом — плюсованием с кальцинированной содой в качестве щелочного агента [180]. Термошок проводят запариванием насыщенным паром [408, с. 194, 195], перегретым паром при нормальном давлении [243, 409—411], а также сжатым паром при повышенном давлении [412]. Можно также проводить термошок обработкой горячим воздухом [408, с. 184], контактным нагревом [408, с. 190; 413], на горячих цилиндрах, с помощью ванны из нагретых сыпучих тел [414], инфракрасного радиатора [415, 416], высокочастотных переменных полей [417] или нагретых инертных растворителей, например углеводородов [418]. Комбинацию из инфракрасной радиации и пара называют электрофиксацией [419]. Продолжительность фиксации высокоактивных красителей в современных аппаратах непрерывного действия составляет менее 1 мин, а в двухванном плюсовочно-запарном процессе с применением едкого натра в качестве щелочного агента она снижается до 15 с. При применении щелочного шок-метода фиксация проходит еще быстрее, термозольного —

медленнее. Процесс однованной фиксации высокоактивных красителей продолжается 25 с.

При проведении однофазной фиксации выкрасок и печатных рисунков, полученных с применением кальцинированной соды и бикарбоната натрия для стабилизации плюсовочных растворов и печатных паст, для малоактивных красителей требуется 8—12 мин в обычных зрельниках. Фиксация высокоактивных красителей при

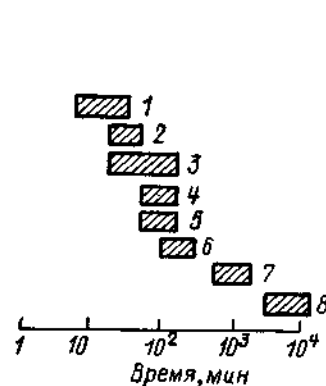


Рис. III.32. Время, требующееся для фиксации левафиксовых Р при работе на различном оборудовании по сравнению с холодным плюсовочно-накатным методом (крашение мерсеризованной хлопчатобумажной ткани 40 г/л Левафиксового ярко-красного Р-3В) [180]:

1 — барабанная сушилка; 2 — сушильно-ширильная машина; 3 — высокотемпературный запарной аппарат; 4 — дуговой запарной аппарат; 5 — электрофиксация; 6 — Маттер-Платт; 7 — горячий циркулирующий воздух; 8 — холодный плюсовочно-накатный процесс.

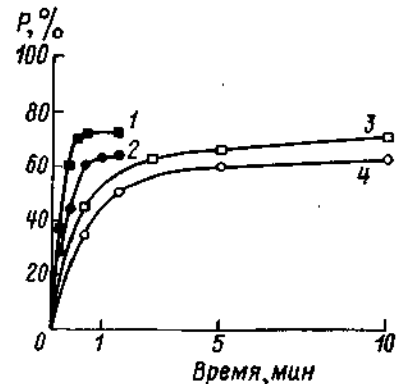


Рис. III.33. Выход фиксации Р Проционового золотисто-желтого Н-RS при обычном и высокотемпературном запаривании [410].

Высокотемпературное запаривание при 150 °С:

1 — мерсеризованный хлопок; 2 — вискозный шелк. Обычное запаривание при 102 °С: 3 — мерсеризованный хлопок; 4 — вискозный шелк.

этих условиях проходит за 1—3 мин (табл. III.8), в пересыщенном паре требуется меньше 1 мин (рис. III.33). Скорость прохождения товара в непрерывном процессе зависит от наиболее медленной стадии, которой может быть сушка, фиксация или промывка (рис. III.34).

Опубликовано множество исследований, посвященных поискам наиболее выгодных непрерывных методов крашения и текстильной печати различными активными красителями, например проционовыми [410, 420—424], ремазоловыми [245, 273, 340, 425—434], цибакроновыми [435—445], левафиксовыми [232, 240, 347, 446—448] реактоновыми [253, 449—451], дримареновыми [183, 387, 452, 453] и примазиновыми [454—458], а также бафиксановыми [459].

Красители, которые обычно применяют для непрерывных процессов крашения и в текстильной печати, как правило, растворимы

в воде. Однако в некоторых случаях для плюсования или печати применяют нерастворимые в воде дисперсные активные красители. Зависимость фиксации от pH использовали для резервной печати по Черному анилину [460, 461] или вместе со связующими для пигментов, закрепляющихся кислотами [240, 462]. Другими средствами для резервов могут служить органические аминосоединения [463], катионные полимеры, растворимые в воде и нерастворимые в щелочи [464], и эмульсии на основе метилполисилоксана [465]. Про- роков [466] описывает резерв, содержащий пентаметиллолмеламин и аммониевую соль в качестве катализатора. Можно также получать резервную печать под окраски активными красителями, пользуясь пастами, в которые

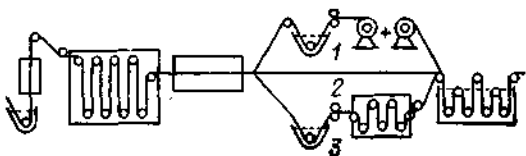


Рис. III. 34. Стадии непрерывного способа крашения [180]:

1 — плюсовочно-накатный процесс; 2 — термофиксация; 3 — плюсование — термофиксация — плюсование — запаривание.

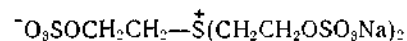
входит гидроксиметансульфонат натрия [467]. Вытравная печать возможна только для таких активных красителей, которые легко разрушаются под действием восстановителей или щелочей (или происходит разрыв связи между красителем и волокном) [468]. Особенно пригодными для этого способа оказались винилсульфоновые красители. В текстильной печати выход красителя после фиксации зависит не только от щелочного агента, но и от выбора

красителя. Наиболее хороши альгинатные и эмульсионные загустки [469—473]. В настоящее время активные красители применяют также в печати на шерсти и шелке [292, 474—477], но крашение шерсти непрерывными методами проводят только в исключительных случаях, хотя известны примеры крашения шерстяной чесаной ленты (топса) однованным плюсовочно-запарным способом.

### Крашение в сочетании с заключительной полимерной отделкой

Некоторые активные красители способны взаимодействовать с активными группами волокна в условиях кислотной фиксации, которые создаются при противосминаемой отделке хлопчатобумажных тканей азотсодержащими предконденсатами и поэтому можно проводить крашение и противосминаемую отделку с помощью однованного одноступенчатого процесса [478—489]. Реакция проходит за 1—15 мин при 130—170 °С. Для этого метода предложены специальные катализаторы, выпускаемые под маркой проционовые отделочные катализаторы А, а процесс этот называют проционовый отделочный процесс [356, 484—489].

Другой метод крашения состоит в том, что ткань плюсуют красителем и противосминаемым агентом и оставляют на 1—3 ч при температуре не выше 60 °С в присутствии катализатора — минеральной кислоты. Можно проводить крашение и отделку текстильных изделий с помощью однованного двухстадийного процесса [490]. При этом ткань плюсуют предконденсатом, кислотным катализатором (например, хлоридом цинка), активным красителем, а также щелочным структурирующим агентом следующего строения



затем высушивают, подвергают термообработке и пропускают через щелочную ванну. Щелочной структурирующий агент реагирует при нагревании, например при запаривании, и связывает кислоту, содержащуюся в ткани. Можно также проводить крашение холодным плюсовочно-накатным методом и затем (без промежуточной промывки) пропитывать товар водными растворами мочевиноформальдегидных смол с последующей термообработкой в присутствии соответствующих кислотных катализаторов [491]. При проведении проционового отделочного процесса применяют диметилэтиленмочевину, триметиллолмеламин, диметилэтилглюксальмочевину, диметилостеарилмеламид. Миграцию красителя в смолы, которая может вызвать неравномерность окрасок, предотвращают прибавлением триизобутилнафталинсульфокислоты или бутилнафталинсульфокислоты. Ингибитор миграции перминаль РР — легкодоступный товарный продукт этого типа. Добавляют также пластификатор (Велан NW). В различных патентах описано приме-

Таблица III. 8

Сравнение условий применения красителей проционовых М и проционовых Н в непрерывных процессах

Метод	Проционовые М	Проционовые Н
Плюсование (щелочное) + сушка	Фиксация за 2—3 мин при сушке. При крашении в темные тона добавление мочевины	Метод непригоден, если изделия не подвергались термообработке в течение 3—5 мин при 110—125 °С. Добавление мочевины при крашении в любые тона
Плюсование (щелочное) + сушка + запаривание	Фиксация сушкой и затем запаривание в течение 15 с (не требуется для светлых тонов)	Фиксация сушкой и последующим запариванием в течение 3—10 мин
Плюсование + сушка + плюсование (с добавлением едкого натра) + запаривание	Фиксация запариванием в течение 15—60 с	Фиксация запариванием в течение 60—75 с

нение вместо активных — других красителей, содержащих группы, способные вступить в реакцию конденсации с противосминаемым агентом [492—497]. Айнселе [55] предлагает при крашении проционовыми и реактоновыми красителями проводить отделку поливиниловыми спиртами в однованном или двухванном процессах.

Аналогичный процесс описан в патенте [498]. Одновременное крашение и противосминаемую отделку текстильных изделий, состоящих целиком или главным образом из природной или регенерированной целлюлозы, можно проводить винилсульфоновыми или сульфонамидными красителями, которые реагируют с гидроксильными группами целлюлозы в щелочной среде, но сохраняют свою активность и в условиях кислотной термообработки [499].

С другой стороны, можно сначала проводить обработку текстильных изделий меламиноформальдегидом или этиленмочевинной, а затем окрашивать их активным красителем, способным вступить в реакцию с такими соединениями в кислой среде. Фиксацию проводят в присутствии уксусной кислоты [500] при 50—90 °С в тех же условиях, в которых проводят фиксацию красителей на азотсодержащих волокнах. Описан также метод одновременного крашения и отделки красителями, содержащими изотиурониевую соль [501]. Предложен технический способ испытания тканей после заключительной отделки [502, см. также 175].

Чекалин описал двухстадийный метод крашения и отделки с помощью триэталлоламина и нитрата аммония в качестве катализатора [503]. Обработка смолами часто влияет на светопрочность выкрасок активными красителями [504, 505].

### РАЗРУШЕНИЕ СВЯЗИ КРАСИТЕЛЯ С ВОЛОКНОМ

Если окрашенную активными красителями ткань тщательно промыть и затем выкраску подвергнуть кислотной и щелочной обработкам, то степень миграции красителя с ткани зависит от pH и температуры. Часть красителя, химически связанного с волокном, может отделиться от него вследствие гидролиза, степень которого зависит от стабильности связи. Сошедший с волокна краситель закрашивает ванну, в которой проводят обработку, или контрольный образец при проведении обычного теста на прочность к мокрым обработкам. Даже если количество красителя, мигрировавшего с волокна, невелико, гидролиз может привести к значительному снижению прочности к мокрым обработкам, особенно в тех случаях, когда окрашенный материал оставляют в слабокислой среде на длительное время. Скорость гидролиза зависит от pH и температуры, что дает возможность вычислить энергию активации [560]. Если ткань окрашена каким-нибудь неизвестным красителем, то по устойчивости выкраски к гидролизу можно определить тип активной системы, которую применяли для крашения [507—510]. Этот тест проводят, промывая окрашенную ткань до бесцвет-

ной промывной воды и обрабатывая ее буферным раствором в термостате или при кипении и определяя количество гидролизованного красителя (в процентах от взятого красителя) в зависимости от продолжительности гидролиза [511—513]. Полученные значения дают возможность рассчитать константы гидролиза для данной температуры [141, 506, 510, 514], которые в начале процесса удовлетворяют уравнению псевдопервого порядка (рис. III. 35 и III. 36). Характерные кривые гидролиза получают при нанесении величин констант скорости реакции по отношению к значениям pH, при которых проходил гидролиз [506, 507].

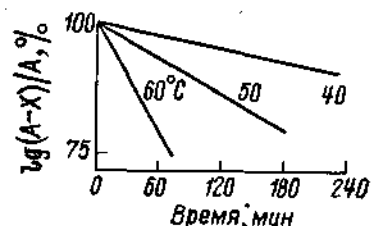


Рис. III. 35. Десорбция Ремазолового ярко-синего 3G с волокна купрама в 1%-ном растворе NaOH/CH<sub>3</sub>OH [506].

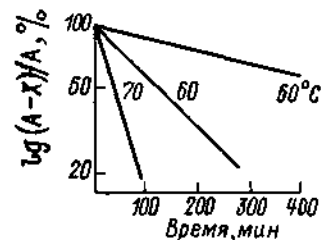


Рис. III. 36. Десорбция Ремазолового ярко-синего R с вискозы в 0,75%-м растворе NaOH/CH<sub>3</sub>OH [506].

Проведенные Цоллингером [512, 513] эксперименты по изучению гидролиза показали, что кинетика его не всегда подчиняется простой закономерности и может меняться по мере прохождения процесса в зависимости от типа связи между красителем и волокном (рис. III. 37). Это помешало определить константы гидролиза при температуре кипения [512, 513]. Изучение кривых гидролиза, проведенное различными авторами, показало, что, как правило, окраски целлюлозы активными красителями наиболее устойчивы при pH между 6 и 7, а при повышении или понижении его количество гидролизованного красителя растет [339]. В сильноокислой среде, кроме разрушения связи красителя с волокном, происходит и гидролиз глюкозидных связей целлюлозы, а в щелочной среде характерное снижение скорости гидролиза может объясняться процессами диссоциации в хромофорной системе красителя, которые также зависят от pH [70]. С учетом всего этого можно создать условия, при которых и кислотный и щелочной гидролиз зависят только от концентрации ионов H<sup>+</sup> или OH<sup>-</sup>. В этих условиях при изменении pH на одну единицу в слабокислой (pH 3—5) или щелочной (pH 11—12) среде, скорость гидролиза меняется в 10 раз. Зависимость гидролиза от температуры при постоянном pH [506] дала возможность вычислить энергию активации Цибахронового синего 3G на волокне купрама, оказавшуюся равной 92,1 кДж/моль и Ремазолового ярко-синего R на вискозном шелке, равную 117,2 кДж/моль (рис. 35 и 36).

Механизм щелочного и кислотного гидролиза связи красителя с волокном зависит от строения активной группы [57, 62, 227, 513—517].

На рис. III. 38 показана зависимость между скоростями фиксации и гидролиза связанного с волокном красителя. Константы скорости реакции были вычислены по псевдопервому порядку. Полученные величины располагаются на кривой, за исключением алкилсульфонилпиримидинового красителя. Стабильность связи всех остальных красителей с волокном повышается с

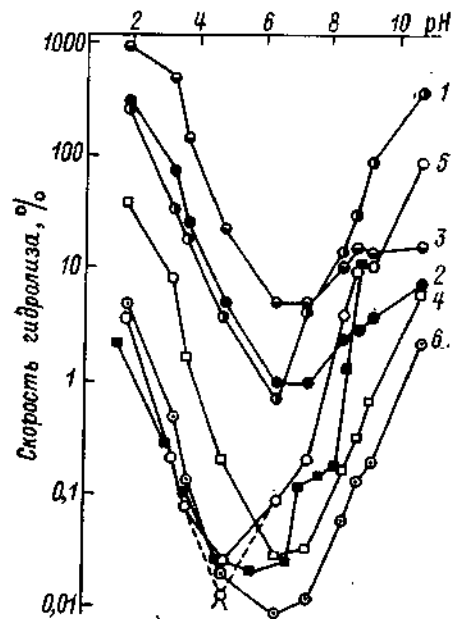


Рис. III. 37. Скорость гидролиза выкрасок активными красителями [512, 513]:

- 1 — проционовые М (моnofункциональные);
- 2 — проционовые М (бифункциональные);
- 3 — проционовые М (с моногидроксилем);
- 4 — цибакроновые, проционовые Н; 5 — ремазолевые; 6 — реактоновые; 7 — левафиксовые.

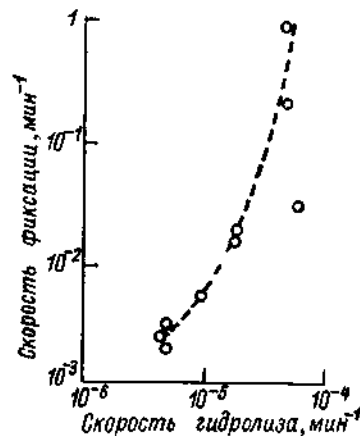


Рис. III. 38. Соотношение активности красителя и прочности его связи с волокном к действию щелочей:

- — алкилсульфонилпиримидиновая группа.

ростом их активности, а у алкилсульфонилпиримидиновых красителей (левафиксовые Р) она значительно выше, чем можно было ожидать по степени активности. Такое сочетание высокой активности и стабильности объясняют с помощью механизма, изображенного на рис. III. 39. Активация красителя группы левафиксовых Р в основном зависит от полярности вытесняемой группы Х и поэтому после взаимодействия с волокном она пропадает (Б). Если активация активной системы зависит, главным образом, от свойств гетероцикла (R), то ее чувствительность к гидролитическому воздействию пропорциональна способности связи красителя с волокном к разрушению (А).

Активные системы, в которых при гидролизе второго способного обмениваться радикала образуются ОН-группы, в щелочной среде приобретают отрицательный заряд, приводящий к значительному снижению щелочного гидролиза связи красителя с волокном (VII).

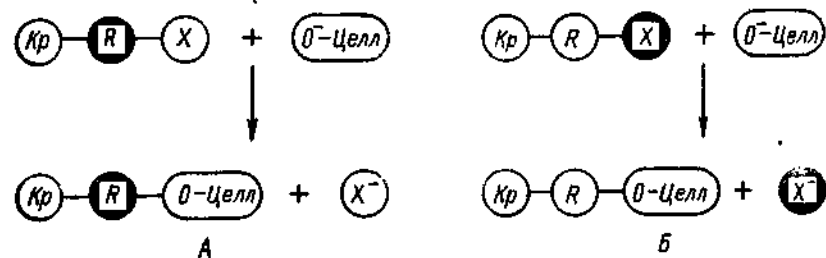
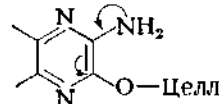
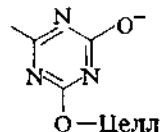


Рис. III. 39. Схематическое изображение внутренней и внешней активации активных групп. Внутренняя активация, включается в связь красителя с волокном (А). Внешняя активация, уничтожается при фиксации (Б).

Стабильность этой связи может быть увеличена введением в гетероцикл электронодонорных заместителей, так как они снижают электроакцепторное действие атомов азота (VI) [186, 518]



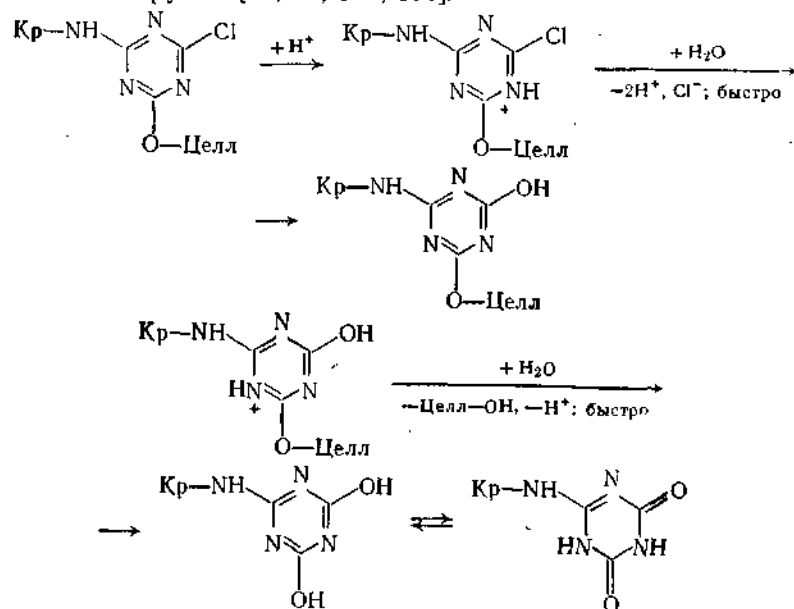
VI



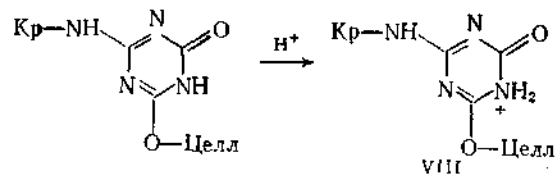
VII

В кислой среде наблюдается коренное различие в поведении связей, образованных азотсодержащими гетероциклами и винилсульфонами. Особенно высокую устойчивость к кислотному гидролизу проявляет β-алкоксиэтилсульфовая группа. Романова и Чекалин [519] провели осторожный гидролиз окрашенных ремазолевыми красителями хлопчатобумажных тканей и показали, что связь красителя с волокном более прочна, чем гликозидные связи целлюлозы. Цоллингер [512], в отличие от Ретти [520], считает, что при гидролизе наблюдается специфическое каталитическое действие иона гидроксония. Он основывает свои заключения на сильной зависимости кислотного гидролиза связи дихлортриазинового красителя с волокном от pH. При крашении триазинами эту зависимость он объясняет образованием промежуточного триазиниевого иона, значительно более активного, чем сам триазин. Ускорение гидролиза пропорционально концентрации ионов водорода [572, 573]. Кислотный катализ наиболее сильно проявляется в гетероциклах, ароматический характер которых исчезает после гидролиза второй

вытесняемой группы [57, 62, 187, 515].

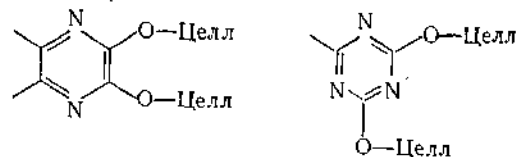


Выделяющаяся кислота обладает аутокаталическим действием (VIII)



Этот механизм реакции подтверждается тем, что в продуктах расщепления выкрасок дихлортриазиновыми и трихлорхиноксалиновыми красителями не обнаруживают моноклортриазиновый или моноклорхиноксалиновый краситель, а отщепляющийся краситель не содержит хлора, так как он существует в менее стабильной лактимной форме.

Красители с двумя способными к замещению группами могут присоединяться к целлюлозе бифункционально и это приводит к изменению кинетики реакции



Бенц [511] исследовал способность мостиковых связей между хромофорной системой и несущей группой в пиридиновых кра-

сителях подвергаться гидролизу. Оказалось, что разрушение происходит за счет мостика —О—, а мостики —NH— и —NR— устойчивы, поэтому в таких случаях более важное значение имеет стабильность сложноэфирной связи целлюлозы. Основность мостиковой связи оказывает решающее влияние на прочность связи красителя с волокном [510] аналогично влиянию заместителей основного характера на положительный заряд С-атома в гетероцикле. Заметная разница в устойчивости к гидролизу выкрасок, сделанных красителями с одинаковыми несущими группами, зависит только от различной основности мостикового азота. По устойчивости к гидролизу карбамидная связь располагается между —О— и —NH—. Она практически устойчива в кислой среде, но в щелочной может подвергнуться гидролизу. В окрасках дихлорхиноксалиновыми красителями амидная связь гидролизуется под действием щелочи пропорционально основности соответствующей аминогруппы. Еще более заметно это при крашении производными хлорпиримидин-4-карбоновой кислоты. Разрушение связи этих красителей с волокном в щелочной среде идет за счет карбамидной группы, а не связи остатка пиридина с целлюлозой, которая достаточно прочна. Это, возможно, объясняется сильным электрофильным влиянием пиридинового кольца.

При крашении дихлортриазиновыми красителями в реакцию с целлюлозой вступает один из двух атомов хлора. Вторым атомом хлора может сохраниться, гидролизоваться или также вступить в реакцию с целлюлозой. Для предотвращения гидролиза второго атома хлора, при котором образуется неустойчивая кетоформа (VIII), выкраску во время промывки можно обработать раствором, содержащим 1 г/л этилендиамина [521, 522]. Если проводить заключительную обработку продуктами конденсации дициандиамида с формальдегидом, полимеризованными четвертичными соединениями или производными гуанидина [левогенами (FBy) или фиксанолами PN(ICI)], то гидролизованный краситель остается на волокне в виде нерастворимого в воде осадка. Проведенное недавно исследование кислотного гидролиза дихлортриазиновых красителей, связанных с волокном, показало, что константа скорости бимолекулярной реакции гидролиза не зависит от концентрации ионов реакционной среды \* [523].

\* В этой работе и в предыдущих не принималось во внимание, что гидролизуют смесь, по крайней мере, пяти изомерных эфиров, образованных различными гидроксилами целлюлозы. Для конечного ацетального гидроксила ранее отмечалась резко пониженная устойчивость связи к гидролизу (Чекалин М. А. Текст. пром., 1963, № 8, с. 67; см. также Штамм О. А. [534]). Однако и для других гидроксильных групп устойчивость связи оказалась различной. Так, для изомерных простых эфиров α-метил-D-глюкозида с остатком модели винилсульфонового красителя при гидроксильных положениях 2, 3 и 6 найдены константы скорости гидролиза (100 °C; pH 10) равные: 0,235; 0,025 и 0,0098. Резкая разница в скорости щелочного гидролиза изомеров 2 и 6 подтверждена также и для эфиров, образующихся при крашении целлюлозы винилсульфоновыми красителями (Кухен М. Б., Чекалин М. А. Текст. пром., 1975, № 1, с. 60). — Прим. ред.

Стабильность связи красителя с волокном определяет прочность выкрасок к мокрым обработкам. Но, с другой стороны, когда требуется обесцветить бракованные выкраски, высокая прочность связи может служить препятствием. Кипячение в 4% водном растворе кальцинированной соды в течение 2 ч возвращает волокну утраченную способность растворяться в медно-аммиачном растворе, но количество удаленного с него красителя очень невелико. Однако по данным Невелла [524], кипячением с 40%-м раствором гидразина можно полностью удалить с волокна окраски двадцатью красителями группы проционовых (десять горячего крашения и десять холодного). Исключение составляет только Проционовый ярко-синий Н-7G. При обработке раствором гидразина никакого повреждения целлюлозы не наблюдают.

Для шерсти и полиамидных волокон гидролиз связи красителя с волокном имеет менее важное значение, так как эти волокна не подвергаются кипячению с щелочами, а амидные связи достаточно устойчивы в кислой среде. Поэтому неудовлетворительная прочность к мокрым обработкам некоторых окрасок шерсти активными красителями объясняется не расщеплением связи красителя с волокном, а трудностью удаления с волокна красителя, не связанного с ним химически. Ретти показал, что при промывке окрашенной активными красителями шерсти во время промывки могут перейти в раствор протенные компоненты кератина, растворимые в воде [103].

## ДОКАЗАТЕЛЬСТВА СУЩЕСТВОВАНИЯ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ КРАСИТЕЛЯ С ВОЛОКНОМ

### ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ВОЛОКНА

В предыдущих разделах было приведено несколько косвенных доказательств существования химической связи активного красителя с целлюлозой. Образование ковалентной связи объясняет кинетику крашения, механизм разрыва связи и устойчивость окрасок к действию растворителей.

Однако заключение о том, что при крашении образуется ковалентная связь между красителем и волокном, должно быть подтверждено прямыми доказательствами.

### Моно- и дихлортриазинные красители (проционы, цибаконы)

Виккерстафф [59] приводит следующие доказательства существования ковалентной связи между моно- или дихлортриазинным красителем и целлюлозным волокном: 1) выкраски прямыми и ку-

бовыми красителями могут быть удалены с волокна кипячением с растворителями, например, пиридином *o*-хлорфенолом или хлороформом, выкраски активными красителями таким способом удалить нельзя; 2) при обработке поливинилового спирта и целлюлозы активным красителем в присутствии щелочи растворимость их в воде и медно-аммиачном растворе уменьшается; 3) фиксированный на целлюлозе активный азокраситель восстанавливают и получающийся при этом амин диазотируют на волокне и сочетают с азокмponentой. Прочность полученной окраски к мокрым обработкам не уступает прочности исходной окраски активным красителем.

Швертассек [525] для изучения реакции целлюлозного волокна с проционами и цибаконами использовал набухание и растворимость в серной кислоте. Понижение растворимости после окрашивания проционовым красителем холодного типа заставило его предположить, что произошло структурирование. Однако при крашении цибаконами и проционами горячего типа никакого изменения в растворимости замечено не было. С помощью сорбции иода удалось установить блокирование гидроксильных групп целлюлозы, но предположение о структурировании не подтвердилось. При изучении кинетики десорбции красителя с окрашенной целлюлозы удалось доказать, что между красителем и волокном происходит химическая реакция 1-го порядка [506].

Вегманн [526] получил краситель, вначале связав целлюлозное волокно с дихлорфениламинотриазинном за счет одного атома хлора, а затем заменив второй атом хлора красителем, содержащим свободную аминогруппу. Полученная при этом выкраска оказалась идентичной выкраске соответствующим активным красителем.

Опыты, проведенные Доусоном [527], показали, что неокрашенный хлопок окисляется сильнее, чем окрашенный активными красителями, и это указывает на то, что часть ОН-групп целлюлозы блокирована активным красителем. Айнселе [528] обнаружил, что целлюлоза, окрашенная Цибаконовым ярко-желтым 3G, ацетируется в меньшей степени, чем неокрашенная, и что она легко растворяется в хлороформе или метилхлориде, хотя сам активный краситель в этих растворителях нерастворим. Хроматограмма окрашенной и ацетилированной целлюлозы имеет большее сходство с хроматограммой ацетилированной целлюлозы, чем с хроматограммой адсорбированного, но не связанного с волокном химически красителя. Указания (но ни в коем случае не доказательства) на образование ковалентной связи красителя с волокном обнаружили в инфракрасных спектрах окрашенной целлюлозы [529]. При этом сначала определили точное положение С—О—С-связи в ароматически замещенных алкокситриазинах. Оказалось, что ей соответствует двойная полоса между 8,8 и 9,1. В качестве модельного соединения применяли 2-хлор-4-фениламино-6-(*n*-карбоксифениламино)-симм-триазин, так как у него нет полос поглощения в этой части спектра.

### Трихлорпиримидиновые красители (дримарены, реактоны)

Для подтверждения существования ковалентной связи между трихлорпиримидиновым красителем и целлюлозой Мёкк [530] подвергал окрашенную ткань ацетолузу действием уксусного ангидрида и хлорной кислоты. Соединение красителя с целлюлозой растворилось в кипящей воде, а пентаацетилглюкоза осталась нерастворимой. Существование связи между красителем и глюкозой было доказано после того, как с помощью электрофореза была отделена глюкоза, которую идентифицировали щелочным раствором  $\text{AgNO}_3$  и другими обычными тестами.

### Сульфонилфториды

Ковалентное связывание красителя, содержащего сульфонилфторидные группы с первичной гидроксильной группой целлюлозы, было доказано по аналогии с реакцией замещения тозилльных эфиров первичных гидроксильных групп иодом [53, 531].

Хлопчатобумажную ткань, окрашенную красителем с  $\text{SO}_2\text{F}$ -группой с применением плюсовочно-запарного метода, нагревают 24 ч в абсолютном ацетоне с избытком иодида натрия при 110—120 °С в запаянной трубке и после удаления избытка иода определяют количество абсорбированного иода. Полученные результаты показывают, что примерно  $\frac{3}{4}$  зафиксированного на волокне красителя замещается иодом. Это соответствует данным, полученным при аналогичной обработке первичного тозилата глюкозы. Та часть красителя, которая не была замещена иодом, по-видимому, была связана с вторичными гидроксильными группами целлюлозы. На окраски красителями, содержащими  $\omega$ -хлорпропионильные и моно- и дихлортриазинные группы иодид натрия не действует.

### Винилсульфоны (ремазолы)

Одним из доказательств существования химической связи между красителем и волокном считают высокую энергию активации (62,8—125 кДж/моль) реакции удаления красителя с волокна [58, 532]. Некоторые исследователи разлагали окрашенный нерастворимый субстрат на растворимые соединения с низкой молекулярной массой, но затем им удалось подтвердить химическую структуру связи прямым синтезом, исходя из винилсульфонов [25, 45b, 48, 50, 512, 533]. Винилсульфоновые активные красители (ремазолы) представляют собой серные эфиры  $\beta$ -гидроксипропионилсульфонов, с помощью которых легко доказать наличие химической связи красителя с целлюлозой, так как они дают с целлюлозой окрашенные простые эфиры, относительно устойчивые к кислотному гидролизу. Бонерт [48] провел крашение вискозы Ремазоловым золотисто-желтым G (CI Активный желтый 17) до полного насыщения, для до-

стижения которого ему пришлось повторить процесс 15 раз. Из продуктов деструкции после обработки кислотой ему удалось выделить фракцию, которая по данным хроматографического анализа и ИК-спектроскопии оказалась идентичной продукту реакции глюкозы с красителем.

Штамм и его сотрудники [48b, 50] доказали химическую связь красителя с волокном, окрасив порошок частично гидролизованной целлюлозы Ремазоловым ярко-синим R и подвергнув его микробиологическому распаду под действием *Cellulomonas* sp. Им удалось выделить окрашенный растворимый продукт деструкции целлюлозы и доказать методом хроматографического анализа, что он является однородным веществом и что после полного гидролиза серной кислотой из него получается глюкоза. Впоследствии из гидролизата окрашенной целлюлозы были выделены гомогенные соединения, содержащие по 1 моль красителя и глюкозы. Эти соединения были подвергнуты исчерпывающему метилированию иодистым метилом и оксидом серебра в диметилформамиде и затем связь с красителем гидролизовали щелочью, а метилглюкозид — кислотой. При сравнении с синтетическими метилглюкозами выяснилось, что глюкоза была замещена в положении 2 и 4. Полный количественный анализ показал, что замещение гидроксильной группы у  $\text{C}^2$  атома составляет 60%, а на обоих концах цепи — по 20% [534]\*.

Чекалин [533] провел осторожный гидролиз вискозы, окрашенной Ремазоловым ярко-синим R. Окрашенная глюкоза была отделена хроматографически и затем с помощью химических реакций (окислением периодатом, образованием озаонов и тритипированием) было доказано, что около 70% красителя связывалось с гидроксильной группой в положении 6, а 30% — с гидроксильной группой в положении 2 каждой глюкозной единицы целлюлозной цепи.

Таким же образом были исследованы продукты гидролиза окрашенной вискозы и было доказано, что в реакцию вступали гидроксильные группы в положении 6 и 2 молекулы целлюлозы. При этом количество красителя, связанного с  $\text{C}^6$ , составляло 60—70%, с  $\text{C}^2$  — 30—40%, однако эти значения зависят также от пространственных и других факторов в структуре красителя, а также от условий крашения. В недавно появившемся сообщении [536] было подвергнуто сомнению утверждение Бонерта [58], что именно винилсульфонозная группа в ремазоловых красителях является активной и было высказано предположение, что реакция между арилсульфонилэтилсульфатом и анионом целлюлозы проходит по механизму  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

Часто возникает необходимость доказать, что крашение было проведено активными красителями или различить выкраски актив-

\* Этот результат находится в противоречии с имеющимися данными о реакционной способности гидроксильных групп целлюлозы и является ошибочным. Показано, что в процессе исчерпывающего метилирования эфиров винилсульфонозных красителей и  $\alpha$ -метил-D-глюкозида даже в самых мягких условиях, остаток красителя отщепляется. — Прим. ред.

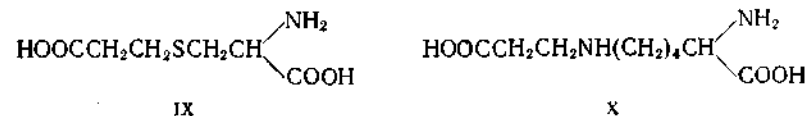
ными красителями среди выкрасок другими красителями. Метод идентификации активных красителей основан на наличии ковалентной связи красителя с волокном, так как эта связь отличает окраски активными красителями от окрасок целлюлозы всеми остальными типами красителей. Одним из признаков того, что крашение проводилось активными красителями, является невозможность удаления их с волокна с помощью растворителей. При этом очень важно, чтобы незафиксированный краситель был полностью смыт с волокна и чтобы растворитель не вызывал гидролитической реакции. Обычно в качестве растворителей применяют пиридин, смесь пиридина с водой (1:1), диметилформамид, смесь диметилформамида с водой (1:1) и насыщенный раствор мочевины. Окраски активными красителями устойчивы к действию всех этих растворителей [508, 509, 537—540]. Большая часть активных красителей не мигрирует с волокна совсем или мигрирует в весьма незначительных количествах и это отличает их от всех остальных красителей. Но есть и исключения. Среди них можно назвать некоторые марки бирюзовых активных красителей [509а, 540] и активные красители, образующие на волокне в процессе фиксации нерастворимые пигменты в качестве побочных продуктов [446]. Нельзя ожидать, что чувствительные к действию щелочей окраски ремазолов смогут выдержать кипячение с водным пиридином [512]. Выкраску или печать активными красителями можно распознать с помощью экстракции, даже если применяли смеси из нескольких красителей. Однако полностью идентифицировать индивидуальные красители трудно, если их применяли для крашения или печати в комбинации с другими красителями. Так как свойства выкраски зависят и от активной группы и от хромофорной системы, их нужно определять отдельно друг от друга. Для идентификации активной группы может служить стабильность связи красителя с волокном к гидролизу (см. стр. 308). Для определения хромофорной системы применяют обычные методы анализа красителей (см. т. II, стр. 1484).

### ШЕРСТЬ И ПОЛИАМИДНЫЕ ВОЛОКНА

После появления первых активных красителей было сделано много попыток доказать существование ковалентных связей между красителем и протеином. Выше уже был приведен ряд косвенных доказательств наличия таких связей, однако прямые подтверждения были получены только недавно с помощью химических методов. Прежде всего потребовалось выделить аминокислотные производные активных красителей в химически чистом виде из белкового гидролизата окрашенного волокна и доказать их строение с помощью синтеза. Косвенные доказательства основаны на характерных изменениях протеина волокна в процессе крашения активными красителями, которые устанавливают тестами на растворимость или определением изменения числа функциональных групп при помощи, например, реакции между волокном и динитрофтор-

бензолом. Уменьшение числа функциональных групп, способных вступать в реакцию с динитрофторбензолом, можно считать доказательством существования химической связи между волокном и красителем. Впервые такую связь обнаружили Цан и Райнерт\* [91, 541], проводившие окрашивание полотна из коллагенового волокна Ремазолом ярко-синим. В гидролизате (полученном обработкой выкраски 6 н. HCl при 110°C в течение 20 ч), были найдены соединения красителя с лизином и гидроксизизином. Обе окрашенные аминокислоты были выделены в аналитически чистом виде и идентифицированы с помощью тонкослойной хроматографии на силикагеле.

Цан и Руэтт [124] выделили из шерсти, окрашенной Ремазолом ярко-синим, соединение красителя с лизином, а из восстановленной шерсти — с цистеином. Из шерсти, окрашенной акриламидным красителем, получили, соответственно, S-карбокситилизин (IX) и N-карбокситилизин (X)



Все это является прямым доказательством существования ковалентной связи между активным красителем и белковым волокном. Выделение и идентификацию дихлортриазиновых производных аминокислот из окрашенных активными красителями коллагеновых волокон пока осуществить не удалось, так как ковалентная связь такого красителя с белком не более устойчива к гидролизу, чем пептидная или аминокислотная, и поэтому она разрушается при гидролизе.

### ЛИТЕРАТУРА

1. H. R. McCleary. *Textile Res. J.*, 23, 673 (1953). — 2. K. Nishida. *Kolloid-Z. Polymere*, 215, 167 (1967). — 3. C. M. Hunt, R. L. Blaine, J. W. Rowen. *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 43, 547 (1949). — 4. B. R. Porter, S. P. Schreiber. *Textile Res. J.*, 37, 999 (1967). — 5. K. Schwertassek. *Melliand Textilber.*, 32, 460 (1951). — 6. G. Nitschke. *Faserforsch. Textiltech.*, 3, 257 (1952). — 7. B. Gohlke, C. Müller-Genz. *Faserforsch. Textiltech.*, 11, 31 (1960). — 8. K. S. Bhujang, C. Nanjundayya. *Textile Res. J.*, 27, 79 (1957). — 9. J. Ruzicka, L. Kudlacek. *Faserforsch. Textiltech.*, 18, 469 (1967). — 10. J. Dechant. *Faserforsch. Textiltech.*, 18, 239 (1967).
11. R. R. Benarito. *Textile Res. J.*, 38, 279 (1968). — 12. Hans a. Hilde Dolmetsch. *Melliand Textilber.*, 48, 1449 (1967). — 13. C. F. Goldthwait. *Am. Dyestuff Repr.*, 51, 928 (1962). — 14. D. D. Gagliardi, A. Wehner. *Textile Res. J.*, 37, 118

\* Значительно раньше А. Д. Вирник и М. А. Чекалин осуществили в кислой среде гидролиз натурального шелка, окрашенного винилсульфоновыми красителями, до аминокислот, без нарушения связи последних с красителем. Исследование гидролизата показало, что в реакцию с активным красителем вступали концевые аминогруппы, ε-аминогруппа лизина и иминогруппа гистидина (*Журн. ВХО им. Менделеева*, 1961, т. 6, № 2, с. 236). — *Прим. ред.*



- (1967). — 15. *K. X. Разиков и др.* Высокомол. соед., 9, 393 (1967). — 16. *A. Schaefer*. Textile-Praxis, 5, 3 (1950). — 17. *I. Yoshino*. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 61, 116 (1958). — 18. *B. Philipp, J. Baudisch, A. Gaudig*. Faserforsch. Textiltech., 18, 9; 461 (1967). — 19. *P. S. Minhas, A. A. Robertson*. Textile Res. J., 37, 400 (1967). — 20. *H. Rath*. Rayon Zellwolle Chemiefasern, 9, 85 (1959).
21. *H. Rath, U. Einsele*. Melliand Textilber., 40, 526 (1959). — 22. *E. P. Frieser*. SVF Fachorgan Textilveredlung, 14, 734 (1959). — 23. *E. P. Frieser*. Textil-Praxis, 21, 104 (1966). — 24. *U. Einsele*. Melliand Textilber., 41, 721 (1960). — 25. *O. A. Stamm*. Textil-Rundschau, 19, 245 (1964). — 26. *W. Saur, O. A. Stamm, H. Zollinger*. Textilveredlung, 1, 4 (1966). — 27. CIBA, герм. пат. 554781 (1929). — 28. CIBA, швейц. пат. 124175 (1930). — 29. CIBA, швейц. пат. 144228 (1931). — 30. CIBA, швейц. пат. 145054 (1931).
31. CIBA, герм. пат. 583398 (1932). — 32. CIBA, пат. США 1896892 (1933). — 33. CIBA, пат. США 2025660 (1935). — 34. CIBA, англ. пат. 342167 (1931). — 35. CIBA, англ. пат. 393914; фр. пат. 687301 (1930). — 36. *J. Warren, J. D. Reid, C. Hamalainen*. Textile Res. J., 22, 584 (1952). — 37. CIBA, авт. заявка ФРГ 1148222 (1959); англ. пат. 880624 (1959). — 38. *R. H. Wade, C. M. Welch*. Textile Res. J., 35, 930 (1965). — 39. *B. R. Manjunath, C. Nanjundayya*. Textile Res. J., 35, 1020 (1965). — 40. *B. \*R. Manjunath, C. Nanjundayya*. Textile Res. J., 35, 377 (1965).
41. *S. P. Rowland, A. L. Bullock, V. O. Cirino e. a.* Textile Res. J., 37, 1020 (1967). — 42. *E. Heuser*. Textile Res. J., 20, 828 (1950). — 43. *H. Krässig*. E. Schrotf. Macromol. Chem., 28, 114 (1958). — 44. *O. A. Stamm*. Habilitationsschrift ETH Zürich (1963). — 45. a) *O. A. Stamm*. Helv. Chim. Acta, 46, 3019 (1963); b) *H. Zollinger*. Palette, 28, 32 (1968). — 46. *J. Wegmann*. Melliand Textilber., 39, 1106 (1958); Textil-Praxis, 13, 938 (1958); SVF Fachorgan Textilveredlung, 14, 185 (1959). — 47. *T. L. Dawson, A. S. Fern, C. Preston*. J. Soc. Dyers Colourists, 76, 210 (1960). — 48. *E. Bohnert*. Melliand Textilber., 42, 1156 (1961). — 49. *W. Beckmann, D. Hildebrand, H. Pesenecker*. Melliand Textilber., 43, 1304 (1962). — 50. *O. A. Stamm, H. Zollinger, H. Zähler, E. Gäumann*. Helv. Chim. Acta, 44, 1123 (1961).
51. *U. Baumgarte*. Melliand Textilber., 43, 182 (1962). — 52. *H. M. Ulrich*. Melliand Textilber., 42, 81, 205 (1961). — 53. *H. Zollinger*. Angew. Chem., 73, 125 (1961). — 54. *T. Vickerstaff*. Melliand Textilber., 39, 907 (1958). — 55. *U. Einsele*. Melliand Textilber., 43, 497 (1962). — 56. *E. E. Tallis*. J. Textile Inst. Trans., 41, 171 (1950). — 57. *I. D. Rattee*. Endeavour, 20, 154 (1961). — 58. *E. Bohnert, R. Weingarten*. Melliand Textilber., 40, 1036 (1959). — 59. *T. Vickerstaff*. J. Soc. Dyers Colourists, 73, 237 (1957). — 60. *H. H. Sumner*. J. Soc. Dyers Colourists, 76, 672 (1960).
61. *H. H. Sumner, T. Vickerstaff*. Melliand Textilber., 42, 1161 (1961). — 62. *C. Preston, A. S. Fern*. Chimia (Aarau), 15, 177 (1961). — 63. *W. Ingamells, H. H. Sumner, G. Williams*. J. Soc. Dyers Colourists, 78, 274 (1962). — 64. *Г. Цоллинггер*. Химия азокрасителей. Пер. с нем. Л., Госхимиздат, 1960. 331 с. — 65. *H. Zollinger*. Am. Dyestuff Repr., 49, 142 (1960); Angew. Chem., 73, 125 (1961). — 66. *H. Zollinger*. Chimia (Aarau), 15, 186 (1961). — 67. *D. Hildebrand*. Beyer Farben Rev. № 9, 29 (1964). — 68. *H. Ackermann, P. Dussy*. Melliand Textilber., 42, 1167 (1961). — 69. *E. Bohnert*. Melliand Textilchem., № 2, p. 51 (1965). — 70. *D. Hildebrand, W. Beckmann*. Melliand Textilber., 45, 1138 (1964).
71. *H. H. Sumner, T. Vickerstaff*. Melliand Textilber., 42, 787 (1961). — 72. *W. Beckmann*. Deutscher Färbekalender Franz Eder Verlag, Munich, 1965, S. 131. — 73. *S. M. Betrabet, E. H. Daruwalla, H. T. Zokhande*. Textile Res. J., 36, 684 (1966). — 74. *D. Hildebrand*. Melliand Textilber., 49, 936 (1968). — 75. *H. I. Stonehill*. J. Soc. Dyers Colourists, 74, 584 (1958). — 76. *K. Ziegler*. Ullmann, 15, 584 (1964). — 77. *D. H. Simmonds*. 1st Intern. Wool Textile Res. Conf., Australia, 1955, p. 65 (1956). — 78. *D. H. Simmonds*. Textile Res. J., 28, 314

(1958). — 79. *N. J. Hipp, J. J. Basch, W. Gordon*. Arch. Biochem. Biophys., 94, 35 (1961). — 80. *H. Zahn, A. Würz*. Biochem. Z., 322, 327 (1952).

81. *P. Alexander*. Kolloid-Z., 122, 8 (1951). — 82. *H. Zahn, W. Gerstner*. Biochem. Z., 327, 209 (1955). — 83. *H. Zahn*. Fachzeitschrift das Leder, 6, 1 (1968). — 84. *L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson*. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 37, 205 (1951). — 85. *K. H. Meyer, H. Mark*. Ber. Deut. Chem. Ges., 61, 1932 (1928). — 86. *H. Zahn*. Melliand Textilber., 32, 419 (1951). — 87. *D. Hildebrand, H. Zahn*. SVF Fachorgan Textilveredlung 13, 376 (1958). — 88. *D. Hildebrand*. SVF Fachorgan Textilveredlung, 14, 34 (1959). — 89. *J. Shore*. J. Soc. Dyers Colourists, 84, 408 (1968). — 90. *G. Reinert*. Dissertation, Rheinisch Westfälische Technische Hochschule, Aachen (1967).

91. *H. Zahn, G. Reinert*. Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 226, 1 (1968). — 92. *B. Seidel*. Phot. Sci. Eng., 8, 76 (1964). — 93. *H. R. Hadfield, D. R. Lemin*. J. Textile Inst., Trans., 51, 1351 (1960). — 94. *В. Б. Иванов*. ДАН СССР, 137, № 2, 419 (1961). — 95. *J. Vsiansky*. Textil-Praxis, 14, 430 (1959). — 96. *А. Д. Вурник, М. А. Чекалин*. Изв. вузов. Технол. текст. пром., 19, № 6, 109 (1960); 20, № 1, 95 (1961). — 97. *Б. М. Богословский, А. Д. Вурник, М. А. Чекалин*. Изв. вузов. Технол. легк. пром., 80 (1960). — 98. *G. von Hornuff, H. J. Flath*. Faserforsch. Textiltech., 12, 559 (1961). — 99. *U. Baumgarte*. Melliand Textilber., 43, 1297 (1962). — 100. *J. Wegmann*. SVF Fachorgan Textilveredlung, 14, 185 (1959).

101. *R. Casty*: a) SVF Fachorgan Textilveredlung, 13, 586 (1958); CIBA, SVF Fachorgan Textilveredlung, 13, 598 (1958). — 102. *J. Shore*. J. Soc. Dyers Colourists, 84, 413 (1968). — 103. *D. M. Lewis, I. D. Rattee, C. B. Stevens*. 3rd Congr. Intern. Rech. Textile Lan., Paris, 1965, p. 213 (1966). — 104. *F. Osterloh*. Melliand Textilber., 41, 1533 (1960). — 105. *E. Hille*. Textil-Praxis, 17, 171 (1962). — 106. *K. Mella*. Dissertation, T. H. Aachen (1964). — 107. *R. J. Hine, J. R. McPhee*. J. Soc. Dyers Colourists, 81, 268 (1965). — 108. *A. N. Derbyshire, G. R. Tristram*. J. Soc. Dyers Colourists, 81, 584 (1965). — 109. *J. G. Graham*. Deut. Textiltech., 16, 178 (1966). — 110. *G. Reinert, K. Mella, P. F. Rouette, H. Zahn*. Melliand Textilber., 49, 1313 (1968).

111. *F. Sanger*. Biochem. J., 39, 507 (1945). — 112. *W. R. Middlebrook*. Nature, 164, 321 (1949). — 113. *S. Blackburn, A. G. Lowther*. Biochem. J., 48, 126 (1951). — 114. *E. R. Fritze, H. Zahn*. Biochem. Z., 327, 126 (1955). — 115. *H. Zahn, W. Gerstner*. Forschungsber. Landes Nordrhein-Westfalen, 498 (1957). — 116. *H. Zahn, A. Würz*. Melliand Textilber., 36, 123 (1955). — 117. *J. B. Speakman*. Melliand Textilber., 33, 823 (1952). — 118. *F. Manchester*. J. Soc. Dyers Colourists, 74, 421 (1958). — 119. *H. Zahn*. Melliand Textilber., 31, 762 (1950). — 120. *H. Zahn*. Kolloid-Z., 121, 39 (1951).

121. *P. Alexander*. Melliand Textilber., 35, 3 (1954). — 122. *H. Rath*. Melliand Textilber., 38, 78; 181; 321; 656; 794; 927; 1290; 1406 (1957). — 123. *D. Hildebrand, G. Meier*. Bayer Farben Rev. № 20, p. 12 (1971). — 124. *H. Zahn, P. F. Rouette*. Textilveredlung, 3, 241 (1968). — 125. *B. Milligan, J. M. Swan*. Textile Res. J., 31, 18 (1961). — 126. *F. Osterloh*. Melliand Textilber., 44, 57 (1963). — 127. *D. Hildebrand*. Z. Ges. Textil-Ind., 61, 180 (1959). — 128. *T. Vickerstaff*: a) J. Soc. Dyers Colourists, 78, 237 (1957); b) Hexagon Digest, 27, 3 (1958). — 129. *E. Bohnert*. J. Soc. Dyers Colourists, 75, 581 (1959); Melliand Textilber., 40, 1036 (1959). — 130. *I. D. Rattee*. In: Procion Dyestuffs in Textile Dyeing, p. 24. I. C. I. Manchester, 1962.

131. *T. Vickerstaff*. Dyer, 76, 166 (1961). — 132. *J. R. Aspland, A. Johnson, R. H. Peters*. J. Soc. Dyers Colourists, 78, 453 (1962). — 133. *H. Ackermann, P. Dussy*. Helv. Chim. Acta, 45, 1683 (1962). — 134. *U. Baumgarte, F. Feichtmayr*. Melliand Textilber., 44, a) 163; b) 267 (1963). — 135. *А. А. Хархаров, С. И. Гырошенко*. Изв. вузов. Технол. текст. пром., 3, 95 (1964). — 136. *T. L. Dawson*. J. Soc. Dyers Colourists, 80, 134 (1964). — 137. *D. Hildebrand*. SVF Fachorgan Textilveredlung, 20, 644 (1965). — 138. *A. Datyner, P. R. s, H. Zollinger*. Helv. Chim.

Acta, 49, 755 (1966). — 139. P. Rys, H. Zollinger. Helv. Chim. Acta, 49, 749; 761 (1966). — 140. P. Rys. Textilveredlung, 2, 95 (1967).

141. D. Hildebrand. Bayer Farben Rev. № 13, p. 1 (1967). — 142. D. Hildebrand. Melliland Textilchem., 4, 102 (1965). — 143. J. R. Aspland, A. Johnson. J. Soc. Dyers Colourists, 81, 477 (1965). — 144. K. G. Kleb, K. Sasse, E. Siegel. Angew. Chem., 76, 423 (1964). — 145. R. Weingarten. Textilveredlung, 3, 151 (1968). — 146. J. A. Fowler, W. J. Marshall. J. Soc. Dyers Colourists, 80, 358 (1964). — 147. J. A. Fowler, W. J. Marshall. SVF Fachorgan Textilveredlung, 20, 243 (1965). — 148. H. Koopman. Rec. Trav. Chim., 81, 465 (1962). — 149. T. E. Peacock. Electronic Properties of Aromatic and Heterocyclic Molecules p. 103. Academic Press, New York, 1965. — 150. H. U. von der Eltz. Melliland Textilber., 40, 69 (1959); 46, 286 (1965).

151. Герм. пат. 842198 (1942). — 152. Л. А. Ковжин, А. А. Хархаров. Изв. вузов. Технол. текст. пром., 39, № 2, 100 (1964). — 153. P. Rys, O. A. Stamm. Helv. Chim. Acta, 49, 2287 (1966). — 154. J. N. Brönsted. Z. physik. Chem., 102, 169 (1922); 115, 337 (1925). — 155. A. A. Frost, R. G. Pearson. Kinetics and Mechanism, 2nd Ed., p. 151. Wiley, New York, 1961. — 156. ICI, бельг. пат. 595299 (1960); англ. пат. 927772 (1959). — 157. CIBA, P. Ulrich, H. P. Schaub, H. N. Bosshard, E. G. Koller. швейц. пат. 393249 (1961); швейц. авт. заявка 962561; 10687/61 (1961); бельг. пат. 621442; 622423 (1962); австрийск. пат. 238132; пат. США 3211513; англ. пат. 981258; фр. пат. 1336406; авт. заявка ФРГ 1213820 (1962); CIBA, фр. пат. 1417574 (1964). — 158. H. P. Schaub, P. Ulrich. Textil-Rundschau, 16, 815 (1961). — 159. P. Ulrich. Textil-Rundschau, 16, 411 (1962); SVF Fachorgan Textilveredlung, 17, 162 (1962). — 160. P. Ulrich, W. Back. Textil-Rundschau, 17, 362 (1962).

161. ICI, бельг. пат. 628381; 628855 (1963). — 162. ICI, фр. пат. 1370185; англ. пат. 973906; 999233 (1963). — 163. S, фр. пат. 1385660 (1963). — 164. S. A. Barthold, W. Wehrli, бельг. пат. 635896—7 (1963). — 165. S. M. Capponi, R. Entschel, бельг. пат. 635252; 638513 (1963). — 166. H. Werdenberg. SVF Fachorgan Textilveredlung, 16, 751 (1961). — 167. M. Haelters. Ciba Rundschau, p. 43 (1962). — 168. W. Badertscher. Am. Dyestuff Repr., 52, 38 (1963). — 169. W. Badertscher. SVF Fachorgan Textilveredlung, 18, 229 (1963). — 170. M. Haelters. SVF Fachorgan Textilveredlung, 18, 287 (1963).

171. M. Peter. Ciba Rundschau, p. 43 (1963); SVF Fachorgan Textilveredlung, 18, 426 (1963). — 172. M. Haelters, P. Perrin. Ciba Rundschau, p. 43 (1964). — 173. А. А. Хархаров, С. И. Гуртовенко. Изв. вузов. Технол. текст. пром., № 3, 98 (1965). — 174. Т. Д. Захарова. Изв. вузов. Технол. текст. пром., стр. 107 (1967). — 175. O. A. Stamm, J. Soc. Dyers Colourists, 80, 416 (1964). — 176. G. Höhle, P. Ulrich, H. P. Schaub. CIBA, бельг. пат. 625803 (1962). — 177. I. D. Rattee. Melliland Textilber., 45, 782 (1964). — 178. H. H. Sumner, B. Taylor. J. Soc. Dyers Colourists, 83, 445 (1967). — 179. Ф. И. Садов, Т. Д. Балашова. Текст. пром., 24, № 2, 61 (1964). — 180. D. Hildebrand. Melliland Textilber., 49, 67 (1968).

181. H. Zollinger. Textil-Rundschau, 15, 75 (1960). — 182. M. Capponi, R. C. Senn. J. Soc. Dyers Colourists, 82, 8 (1966). — 183. M. Capponi, A. Barthold. Textil-Praxis, 17, a) 155; b) 255 (1962). — 184. Т. А. Конькова, Л. И. Белецкий. Текст. пром., 27, № 4, 66 (1967). — 185. Т. А. Конькова, Л. И. Белецкий. Изв. вузов. Технол. текст. пром., № 1, 102 (1967). — 186. S. Horrobin. J. Chem. Soc. (London), p. 4130 (1963). — 187. I. D. Rattee. Chimia (Aarau), 18, 293 (1964). — 188. T. Vickerstaff. Textil-Rundschau, 13, 267 (1958). — 189. H. U. Mehta, M. R. Ravikrishnan, A. G. Chitale. J. Soc. Dyers Colourists, 78, 552 (1962). — 190. P. G. Mehta, H. U. Mehta, R. S. Parmar. J. Soc. Dyers Colourists, 79, 315 (1963).

191. Intern. Dyer. Textile Printer, Bleacher Finisher, 138, 122 (1967). — 192. CIBA, пат. США 3073667 (1957). — 193. FBy, фр. пат. 1218093 (1958). — 194. DuP, пат. США 3044843 (1959). — 195. CIBA, бельг. пат. 596158 (1959). — 196. Ashahi, швейц. пат. 371090 (1960). — 197. BASF, авт. заявка ФРГ 1139093

(1960). — 198. S, швейц. авт. заявка 362051 (1960). — 199. BASF, авт. заявка ФРГ 1241408 (1961); фр. пат. 83056/1318627; англ. пат. 967028 (1962). — 200. BASF, авт. заявка ФРГ 1355847 (1962).

201. BASF, фр. пат. 1359935 (1962). — 202. CFM, швейц. пат. 388257 (1962). — 203. BASF, бельг. пат. 613442 (1962); 624513 (1962). — 204. BASF, авт. заявка ФРГ 1247260 (1962); бельг. пат. 631237 (1963); фр. пат. 1360892 (1963); англ. пат. 1032887 (1963); австрийск. пат. 241409 (1963); швейц. пат. 415538 (1963). — 205. BASF, бельг. пат. 631585 (дополнение к пат. 613442) (1963). — 206. S, швейц. пат. 404605 (1963). — 207. NSK, яп. пат. 14638/66 (1963). — 208. BASF, бельг. пат. 619906 (1963). — 209. CFM, бельг. пат. 656363 (1963). — 210. Deutsche Akademie der Wissenschaften, австрийск. пат. 246690 (1964).

211. Deutsche Akademie der Wissenschaften, фр. пат. 1402211 (1964). — 212. S, бельг. пат. 650041 (1964); фр. пат. 1381885 (1964). — 213. BASF. Авт. заявка ФРГ 1259 (1965). — 214. G. Meyer, H. Wirth. Melliland Textilber., 44, 274 (1963); Tex., 22, 460 (1963); Textil-Praxis, 18, 767 (1963). — 215. B. C. M. Dorsel. Textile Mfr., 90, 511 (1964). — 216. G. Lützel. Melliland Textilber., 47, 129 (1966). — 217. G. Meyer. Melliland Textilber., 47, 1296 (1966). — 218. G. Lützel. J. Soc. Dyers Colourists, 82, 217 (1966). — 219. H. R. Hensel, G. Lützel. Angew. Chem., 77, 303 (1965). — 220. R. Wegler, A. Ballauf. Chem. Ber., 81, 527 (1948).

221. BASF, E. Rexroth, авт. заявка ФРГ 125897 (1965). — 222. P. M. Heertjes, H. C. A. Van Beeke, авт. заявка ФРГ 1230393 (1963). — 223. ICI, R. L. Denyer, H. R. Hadfield, пат. США 2940812 (1957). — 224. J. Wegmann. Melliland Textilber., 49, 687 (1968). — 225. H. R. McCleary, A. L. Caze, F. Fordeinwalt, F. F. Lofeltmann. Am. Dyestuff Repr., 56, 46 (1967). — 226. A. F. Copeland. Am. Dyestuff Repr., 57, 329 (1968). — 227. O. Thumm, J. Benz. Angew. Chem., 74, 712 (1962). — 228. I. D. Rattee, T. Vickerstaff, I. Seltzer a. o. In: Procion Dyestuffs in Textile Dyeing, p. 15; 41; 115; 147; 199. I. C. I., Manchester, 1962. — 229. M. Capponi. Melliland Textilber., 44, 720 (1963). — 230. H. U. von der Eltz. Textil-Praxis, 21, 523 (1966).

231. M. Haelters. Melliland Textilber., 48, a) 191; b) 314 (1967). — 232. K. Bühler, D. Hildebrand, R. Schwaebel. Bayer Farben Rev., № 13, p. 1 (1967). — 233. A. G. H. Michie, R. Thornton. J. Soc. Dyers Colourists, 69, 629 (1953). — 234. E. Valk, M.—L. Kehren, E. Loers. Textilveredlung, 4, 46 (1969). — 235. M. Capponi, R. C. Senn. Chimia (Aarau), 19, 271 (1965). — 236. W. Beckmann. Can. Textile J., 35, 75 (1966). — 237. H. H. Sumner, C. D. Weston. Am. Dyestuff Repr., 52, 442 (1963). — 238. P. V. Danckwerts. Trans. Faraday Soc., 46, 300 (1950). — 239. W. Beckmann, D. Hildebrand. J. Soc. Dyers Colourists, 81, 11 (1965). — 240. D. Hildebrand, R. Schwaebel. Textil-Praxis, 22, 796 (1967).

241. R. Kuth, D. Hildebrand. Z. ges. Textil-Ind., 69, 329; 405; 473 (1967). — 242. D. Hildebrand. Colourage Annu., p. 71 (1969). — 243. D. Hildebrand, R. Kuth. Textil-Praxis, 22, 346 (1967). — 244. T. Vickerstaff. In: Procion Dyestuffs in Textile Dyeing, p. 34. I. C. I., Manchester, 1962. — 245. H. U. von der Eltz. Melliland Textilber., 42, 672 (1961). — 246. T. Vickerstaff. Hexagon Digest № 6 (1960) (German Ed.). — 247. J. A. Fowler, W. J. Marshall. SVF Fachorgan Textilveredlung, 20, 242 (1965). — 248. I. D. Rattee. Am. Dyestuff Repr., 52, 320 (1963). — 249. U. Baumgarte, F. Feichtmayr. Melliland Textilber., 45, 775 (1964). — 250. G. Kögel. SVF Fachorgan Textilveredlung, 14, 694 (1962).

251. M. R. Fox, W. J. Marshall, N. D. Stewart. J. Soc. Dyers Colourists, 83, 493 (1967). — 252. B. Weigl. Deut. Textiltech., 17, 775 (1967). — 253. H. Rajael. SVF Fachorgan Textilveredlung, 16, 754 (1961). — 254. M. Capponi. SVF Fachorgan Textilveredlung, 16, 229 (1961). — 255. H. Berthold. Melliland Textilber., 31, 575 (1950). — 256. H. Rath, J. Rau, D. Wagner. Melliland Textilber., 43, 718 (1962); 44, 969 (1963). — 257. H. Rath. Lehrbuch der Textilchemie, 2nd Ed., pp. 492; 686. Springer Verlag, Berlin, New York, 1963. — 258. R. Escales, H. Koepke. J. prakt. Chem., [2] 87, 272 (1913). — 259. M. Peter. SVF Fachorgan Textilveredlung, 16, 219 (1961). — 260. U. Baumgarte. Melliland Textilber., 46, 851 (1965).

261. J. M. Preston, J. F. Clark, W. R. Beath, M. V. Nimkar. J. Textile Inst., Trans., 45, 504 (1954). — 262. P. Ulrich. SVF Fachorgan Textilveredlung, 16, 241 (1961). — 263. E. A. Werner. J. Chem. Soc. (London), 103, 1019; 2276 (1913). — 264. R. Mach. Z. ges. Textil-Ind., 69, 101 (1967). — 265. CIBA, бельг. пат. 564836 (1958). — 266. S, бельг. пат. 597039 (1960). — 267. G, авт. заявка ФРГ 1126840 (1961). — 268. Gy, бельг. пат. 602933 (1961). — 269. CIBA, швейц. авт. заявка 5059/63 (1963). — 270. CIBA, бельг. пат. 642943 (1964).
271. ICI, F. Dawson, R. W. Tomlinson, A. Topham, англ. пат. 1060063 (1963). — 272. E. Kissa. Textile Res. J., 39, 734 (1969). — 273. K. Wagner. Z. ges. Textil-Ind., 63, 278 (1961). — 274. E. Kissa. Am. Dyestuff Repr., 56, 106 (1967). — 275. A. Uebel, D. Wagner. Melliland Textilber., 49, 457 (1968). — 276. В. П. Победимский, П. В. Морыганов. Изв. вузов. Технол. текст. пром., 4, 102 (1966). — 277. H. R. Hadfield, D. R. Lemin. Dyer, 123, 872 (1960). — 278. R. Hahn. Prakt. Chem., 16, 71 (1965). — 279. J. G. Graham. Deut. Textiltech., 16, 178 (1966). — 280. D. R. Lemin. Teintex, 31, 19 (1966).
281. Н. Г. Клемин, П. В. Морыганов, А. А. Соловьев. Ж. прикл. хим., 21, 797 (1954). — 282. G. Pusch. Z. ges. Textil-Ind., 60, 188 (1958); A. N. Derbyshire, J. G. Graham. Dyer, 130, 891 (1963); 131, 31 (1964). — 283. О. Н. Еремина, В. П. Бойно-Родзевич, С. А. Пленцова. Текст. пром., 26, № 7, 58 (1966). — 284. В. П. Победимский, П. В. Морыганов. Изв. вузов. Технол. текст. пром., № 3, 90 (1966). — 285. ICI, англ. пат. 893976 (1959). — 286. H. U. von der Eltz, W. Hacker. Z. ges. Textil-Ind., 63, 356 (1961). — 287. W. Hausmann. Textil-Praxis, 17, 38 (1962). — 288. N. Kollodzeiski. Melliland Textilber., 45, 51 (1964). — 289. ICI, англ. пат. 809204 (1956); 874513 (1959); 875105; 875106; 875451 (1960); 877666; 877667 (1961). — 290. H. Abel. Ciba Rundschau, 6, 50 (1963).
291. H. Abel. Ciba Rundschau, 4, 41 (1961); 1, 38 (1962). — 292. W. Badertscher. SVF Fachorgan Textilveredlung, 16, 194 (1961). — 293. Ciba Rundschau, № 5, 42 (1962). — 294. H. Abel. Ciba Rundschau, № 2, 46 (1967). — 295. A. Bühler, R. Casty. Melliland Textilber., 48, 693 (1967). — 296. CIBA, бельг. пат. 576927 (1959). — 297. CIBA, фр. пат. 1260343 (1960). — 298. Gy, бельг. пат. 617998 (1962). — 299. ICI, англ. пат. 869150 (1958); бельг. пат. 664880 (1964). — 300. S, швейц. авт. заявка 82320/59 (1959).
301. S, бельг. пат. 598566 (1960); фр. пат. 1277635 (1961); бельг. пат. 608149 (1961). — 302. ICI, бельг. пат. 617445 (1962). — 303. Gy, бельг. пат. 611779 (1961); швейц. пат. 371430 (1960). — 304. Gy, швейц. авт. заявка 1479/61 (1961). — 305. Gy, бельг. пат. 618318 (1962). — 306. Gy, швейц. авт. заявка 5312/62 (1962). — 307. NSK, яп. пат. 20635/63 (1961). — 308. Teintureries Laval, фр. пат. 1483892 (1966). — 309. S, швейц. авт. заявка 75361/59 (1959); пат. США 3097041 (1960); швейц. пат. 367474 (1959). — 310. S, бельг. пат. 592292 (1960).
311. S, швейц. авт. заявка 14971/62 (1962). — 312. Turner Hall, пат. США 3340000 (1966). — 313. Precision Processes Ltd, фр. пат. 1333995 (1962). — 314. Gillet-Thaon, фр. пат. 1474803 (1966). — 315. FBy, бельг. пат. 658675 (1965); авт. заявка ФРГ 1280808 (1964). — 316. ICI, фр. пат. 1485342 (1966); англ. пат. 28134/65 (1965). — 317. J. Chanel. Rev. Textile Tiba, 57, 504 (1958). — 318. D. F. Scott, T. Vickerstaff. J. Soc. Dyers Colourists, 76, 104 (1960). — 319. A. Schaab. Ciba Rundschau, 13, № 152, 48 (1960). 320. В. Н. Уфимцев, Журн. ВХО им. Менделеева, 31, 16 (1966).
321. А. А. Хархаров, И. Я. Калонтаров, М. М. Гольцман, Э. И. Артамонова. Текст. пром., 25, 63 (1965). — 322. CIBA, бельг. пат. 563861 (1958); фр. пат. 1189668 (1957). — 323. ICI, авт. заявка ФРГ 1239268 (1957); бельг. пат. 558533 (1957); фр. пат. 1179434 (1956); пат. США 3042477 (1962). — 324. ICI, авт. заявка ФРГ 1098911 (1959); англ. пат. 895424 (1958); бельг. пат. 584370 (1959). — 325. R. L. Denyer, J. A. Fowler. Melliland Textilber., 42, 535 (1961). — 326. FW, пат. ГДР 24479/22a (1960). — 327. Ш. В. Пичхадзе, С. М. Сошина, В. Ф. Андреев. Изв. вузов. Технол. текст. пром., № 2, 94 (1967). — 328. R. W. Moncrieff.

Textile Mfr., 90, 497 (1964). — 329. И. Я. Калонтаров, А. А. Хархаров. Изв. вузов. Технол. текст. пром. № 5, 94 (1965). — 330. Gy, бельг. пат. 652584 (1964); швейц. пат. 10371 (1964).

331. ICI, пат. ГДР 56524 (1966/1967); англ. пат. 32707/65 (1965). — 332. ICI, фр. пат. 1243980 (1959); англ. пат. 895424 (1958). — 333. J. Shore. J. Soc. Dyers Colourists, 84, 408; 413; 545 (1968); 85, 14 (1969). — 334. G. Meyer. Melliland Textilber., 49, 336 (1968). — 335. A. Meier-Windhorst, A. Schraud. Melliland Textilber., 45, 1388 (1964). — 336. Т. Д. Балашова, Ф. Н. Садов. Изв. вузов. Технол. текст. пром., № 5, 94 (1963). — 337. W. J. Marshall. In: Procion Dyestuffs in Textile Dyeing, p. 115. I. C. I., Manchester, 1962. — 338. K. Wagner. Textil-Praxis, 17, a) 273; b) 354 (1962). — 339. E. Siegel. 3rd Intern. Farbensymp. Interlaken 1967, Chimia 1968 (Suppl.), p. 100. — 340. E. Ungermann. Melliland Textilber., 42, 89 (1961).

341. H. Renziehausen. Bayer Farben Rev. № 9, p. 24 (1964). — 342. K. Greiner. Z. ges. Textil-Ind., 66, 949 (1964). — 343. H. U. von der Eltz, W. Hacker. Chemiefasern, 11, 404 (1961). — 344. H. U. von der Eltz. Melliland Textilber., 42, 673 (1961). — 345. W. J. Marshall, I. Seltzer. Z. ges. Textil-Ind., 64, 397 (1962). — 346. H. U. von der Eltz. Z. ges. Textil-Ind., 66, 749 (1964). — 347. R. Schwaebel. Intern. Dyer, Textile Printer, Bleacher Finisher, 138, 337 (1967). — 348. H. U. von der Eltz, F. Osterloh. Melliland Textilber., 40, 1443 (1959). — 349. E. L. Caswell. Am. Dyestuff Repr., 48, 10; 39 (1960). — 350. J. Renggli. Ciba Rundschau, 13, 43 (1960).

351. T. Flanagan. Am. Dyestuff Repr., 49, 716 (1960); Man-Made Textiles, 37, 57; 67 (1960). — 352. P. J. Dolby. Am. Dyestuff Repr., 55, 422 (1966). — 353. Л. Г. Смирнова, Т. С. Одицова. Текст. пром., 23, № 10, 28 (1963). — 354. J. Annick. Melliland Textilber., 39, 414 (1958). — 355. И. Я. Калонтаров, М. В. Козлова. Текст. пром., 24, № 3, 62 (1964). — 356. J. A. Fowler. Melliland Textilber., 43; 597 (1962). — 357. P. Baur. Bayer Farben Rev. № 6, 27 (1963). — 358. K. Greiner, P. Baur. Deutscher Färberkalender, p. 136. Franz Eder Verlag, Munich, 1964. — 359. M. Haelters. Ciba Rundschau, № 1, 56 (1966). — 360. P. F. Bell. Textile Inst. Ind., 5, 13 (1967).

361. M. Schultze-Braucks. Z. ges. Textil-Ind., 69, 889 (1967). — 362. H. G. Fröhlich. Z. ges. Textil-Ind., 63, 47 (1961). — 363. B. J. Reuben, D. M. Hall. Am. Dyestuff Repr., 51, 811 (1962). — 364. ICI, бельг. пат. 683681 (1966); фр. пат. 1486865 (1966). — 365. S, бельг. пат. 699618 (1961). — 366. S, бельг. пат. 613824 (1962). — 367. FBy, бельг. пат. 655369 (1964). — 368. H. U. von der Eltz. Z. ges. Textil-Ind., 62, 325 (1960). — 369. M. Peter, P. Ulrich. Ciba Rundschau, № 152, p. 39 (1960). — 370. H. U. von der Eltz, K. Wagner. SVF Fachorgan Textilveredlung, 16, 320 (1961).

371. K. A. Lunn. Dyer, 125, 341 (1961). — 372. P. Ulrich. SVF Fachorgan Textilveredlung, 16, 211 (1961). — 373. R. Bugmann. Prakt. Chem., 12, 288 (1961). — 374. J. F. Mawson, I. D. Rattee. Dyer, 127, 103 (1962). — 375. J. F. Mawson, I. D. Rattee. J. Soc. Dyers Colourists, 78, 161 (1962). — 376. H. A. Piggot, T. Vickerstaff. Dyer, 128, 362 (1962). — 377. J. A. Fowler, W. J. Marshall, I. Seltzer. Am. Dyestuff Repr., 51, 917 (1962). — 378. W. J., Marshall. Dyer, 127, 910 (1962). — 379. E. Ungermann. Z. ges. Textil-Ind., 64, 403 (1962). — 380. M. F. Mosnier. Teintex, 27, 607 (1962).

381. J. A. Fowler. Tex, 22, 944 (1963). — 382. K. Greiner. Bayer Farben Rev. № 8, 1 (1964). — 383. H. Renziehausen. Bayer Farben Rev. № 9, 24, (1964). — 384. P. Perrin. Ciba Rundschau, № 3, 53 (1967). — 385. W. J. Marshall. Textilveredlung, 2, 228 (1967). — 386. J. Renggli, P. Ulrich. Melliland Textilber., 41, 1537 (1960). — 387. M. Capponi. SVF Fachorgan Textilveredlung, 16, 341 (1961). — 388. M. Capponi. Am. Dyestuff Repr., 50, 619 (1961). — 389. M. R. Fox. Z. ges. Textil-Ind., 70, 817 (1968). — 390. H. U. von der Eltz. Z. ges. Textil-Ind., 70, 824 (1968).

391. S. швейц. авт. заявка 2335/65 (1965). — 392. K. Neufang. Textil-Praxis, 21, 675 (1966). — 393. P. Eltzer. Bayer Farben Rev., 14, 59 (1968). — 394. M.-O. Hueckel. Am. Dyestuff Repr., 57, 479 (1968). — 395. C. D. Weston. Hexagon Digest, 25, 3 (1957). — 396. R. A. Brindley, I. D. Rattee. Melliland Textilber., 39, 1017 (1958). — 397. G. Dierkes. Z. ges. Textil-Ind., 64, 496 (1962). — 398. P. Ulrich, H. Stern. Am. Dyestuff Repr., 53, 697 (1964). — 399. Ciba Rundschau, № 2, 43 (1965). — 400. H. U. von der Eitz. Melliland Textilber., 48, 1443 (1967).
401. W. Gahlert. Textil-Praxis, 23, 754 (1968). — 402. S. швейц. авт. заявка 14667/62 (1962). — 403. FH, бельг. пат. 679670 (1966). — 404. CIBA, швейц. авт. заявка 365/62 (1962); бельг. пат. 627033 (1962). — 405. FH, фр. пат. 1295912 (1960/1962). — 406. ICI, авт. заявка ФРГ 1252622 (1957); англ. пат. 819585 (1956); ср. бельг. пат. 556709; англ. пат. 819585 (1956). — 407. P. Ulrich, H. Niederer. SVF Fachorgan Textilveredlung, 20, 712 (1965). — 408. I. D. Rattee, I. Selizer. In: Procion Dyestuffs in Textile Dyeing. I. C. I., Manchester, 1962. — 409. ICI, англ. пат. 32707/65 (1965); фр. пат. 1488066 (1966); голл. пат. 6601761-C17/66. — 410. A. P. Lockett. J. Soc. Dyers Colourists, 83, 213 (1967).
411. D. Hildebrand, R. Kuth. Textilveredlung, 2, 890 (1967). — 412. D. Hildebrand, R. Kuth. Textilveredlung, 3, 392 (1968). — 413. DuP, пат. США 272221 (1963); фр. пат. 1388486 (1964). — 414. F. G. Andas. Dyer, 125, 937 (1961). — 415. P. Ulrich, H. Schaub. SVF Fachorgan Textilveredlung, 16, 162; 314; 586 (1961). — 416. Traitements Chimiques des Textiles, фр. пат. 1343752 (1962). — 417. S. швейц. авт. заявка 4671/61 (1961). — 418. ICI, фр. пат. 1495705 (1966); англ. пат. 41614/65 (1965); бельг. пат. 687651 (1967). — 419. H. J. Korndörfer. Melliland Textilber., 44, 1006 (1963). — 420. S. W. Milne. In: Procion Dyestuffs in Textile Printing, p. 53. I. C. I., Manchester, 1962.
421. ICI, SVF Fachorgan Textilveredlung, 12, 518 (1957). — 422. F. R. Alsborg. Deut. Textiltech., 12, 369 (1962). — 423. ICI/Artos, Z. ges. Textil-Ind., 68, 366 (1966). — 424. ICI, Intern. Dyer, Textile Printer, Bleacher Finisher, 138, 122 (1967). — 425. H. Zimmermann. Melliland Textilber., 40, 539 (1959). — 426. H. Zimmermann. Melliland Textilber., 41, 1557 (1960). — 427. G. D. Zimmermann. SVF Fachorgan Textilveredlung, 16, 757 (1961). — 428. H. Zimmermann. Dyer, 127, 578 (1962). — 429. G. Dillmann. Melliland Textilber., 43, 265 (1962). — 430. W. Kretschmar. Melliland Textilber., 45, 1022 (1964).
431. W. Gahlert. Textil-Praxis, 20, 594 (1965). — 432. E. Fees. Melliland Textilber., 47, 1162; 1307 (1966). — 433. H. Zimmermann. Melliland Textilber., 48, 552 (1967). — 434. E. Fees. Textil-Praxis, 23, 335; 387; 469 (1968). — 435. H. Werdenberg. Z. ges. Textil-Ind., 60, 335 (1958). — 436. H. Werdenberg. Melliland Textilber., 40, 1451 (1959). — 437. Ciba Rundschau, 13, 39 (1960). — 438. G. Kögel. Ciba Rundschau, 13, 45 (1960). — 439. G. Kögel. Ciba Rundschau, № 4, 40 (1961). — 440. A. Schaub. SVF Fachorgan Textilveredlung, 16, 56 (1961).
441. W. Badertscher. Melliland Textilber., 44, 829 (1963). — 442. W. Badertscher. Ciba Rundschau, № 1, 44 (1963). — 443. P. Ulrich, H. Stern. Ciba Rundschau, № 2, 39 (1964). — 444. W. Badertscher. Ciba Rundschau, № 5, 52 (1965). — 445. W. Badertscher. Ciba Rundschau, № 4, 50 (1966). — 446. W. Kühnel. SVF Fachorgan Textilveredlung, 16, 764 (1961). — 447. K. Kühnel. Bayer Farben Rev. № 1, 8 (1962). — 448. W. Kühnel. Bayer Farben Rev. № 13, 16 (1967). — 449. Rev. Textiles, Tiba, 59, 89 (1960). — 450. H. Schumacher. Melliland Textilber., 41, 1548 (1961).
451. H. Schumacher. SVF Fachorgan Textilveredlung, 16, 747 (1961). — 452. F. F. Metzger. Z. ges. Textil-Ind., 63, 202 (1961). — 453. J. H. Roberts. Textile Mir., 90, 118 (1964). — 454. H. Schwab, G. Barts. Z. ges. Textil-Ind., 64, 392 (1962). — 455. G. Meyer, H. Wirth. Melliland Textilber., 43, 850 (1962). — 456. G. Meyer, H. Wirth. Melliland Textilber., 46, 190 (1965). — 457. G. Meyer, H. Wirth. Melliland Textilber., 47, 1296 (1966). — 458. G. Meyer, H. Wirth. Mel-  
liand Textilber., 48, 1446 (1967). — 459. J. von Delden. Melliland Textilber., 46, 397 (1965). — 460. ICI, бельг. пат. 587423 (1960); англ. пат. 875862 (1959).
461. Н. А. Соколова, А. З. Черномордик, М. П. Жукова. Текст. пром., 24, 67 (1964). — 462. N. G. Senger. Z. ges. Textil-Ind., 63, 345 (1961). — 463. ICI, англ. пат. 829443 (1957). — 464. Nippon Senka Ind., яп. пат. заявка 23619/67 (1965). — 465. Гу, швейц. авт. заявка 9726/63 (1963); пат. США 2016968 (1962). — 466. Н. И. Пророков, А. А. Кудряшова, Е. Н. Рывкина. Текст. пром., 25, № 8, 63 (1965). — 467. Meisei Chem., яп. пат. заявка № 253/68 (1966). — 468. BASF, бельг. пат. 680232 (1966). — 469. W. A. Schotten. англ. пат. 856284 (1958). — 470. Z. ges. Textil-Ind., 62, 1102 (1960).
471. Textile Ind., 124, 74; 132 (1960); Am. Dyestuff Repr., 49, 717 (1960). — 472. ICI, англ. пат. 956161 (1961). — 473. H. Werdenberg, авт. заявка ФРГ 1262960 (1958); бельг. пат. 585059 (1959); фр. пат. 1241551 (1959); англ. пат. 942191 (1959); пат. США 3068058 (1959). — 474. H. Werdenberg. Ciba Rundschau, 13, 34 (1959). — 475. F. Talamona. Ciba Rundschau, № 2, 45 (1963). — 476. F. Talamona. SVF Fachorgan Textilveredlung, 18, 358 (1963). — 477. W. Janssen. Melliland Textilber., 49, 1067 (1967). — 478. ICI, J. A. Moyses, C. D. Weston, фр. пат. 846505 (1957). — 479. ICI, пат. США 3054699 (1958). — 480. ICI, англ. пат. 884043 (1959).
481. ICI, бельг. пат. 595382 (1960); 604457 (1961). — 482. ICI, Tech. Inform. Dyehouse № 546 (1960). — 483. ICI, англ. пат. 985189 (1962). — 484. Dyer, 123, 495 (1960). — 485. Am. Dyestuff Repr., 49, 244 (1960). — 486. ICI, англ. пат. 912348 (1960). — 487. I. Rattee, R. Bugmann. SVF Fachorgan Textilveredlung, 16, 162 (1961). — 488. I. Rattee. J. Soc. Dyers Colourists, 78, 69 (1962). — 489. Textile Mir., 88, 1046 (1962). — 490. ICI, J. A. Moyses, C. D. Weston, англ. пат. 982255 (1962).
491. ICI, бельг. пат. 617446 (1962). — 492. BASF, фр. пат. 1228823 (1958). — 493. CIBA, австрийск. пат. 219552 (1960); 212267 (1959); бельг. пат. 592257; 619191 (1962). — 494. BASF, пат. ФРГ 1140897 (1960). — 495. BASF, пат. ФРГ 1131180; 1140171 (1961). — 496. BASF, бельг. пат. 618888 (1962). — 497. Asahi Dyestuffs, швейц. авт. заявка 593/61 (1961). — 498. Гу, фр. пат. 1320443 (1962). — 499. FH, бельг. пат. 616368 (1962). — 500. MCI, яп. пат. заявка № 21711/65 (1958).
501. ICI, J. F. Mawson, I. D. Rattee, англ. пат. 912348 (1960). — 502. W. Loy, H. P. Gysin, Textil-Praxis, 22, 45; 115 (1967). — 503. М. А. Чекалин, авт. свид. СССР 190863 (1965). — 504. Ciba Rundschau, 13, № 147, 41 (1959). — 505. H. U. von der Eitz. Melliland Textilber., 42, 929 (1961). — 506. E. Elöd, Y. Nakahara. Melliland Textilber., 41, 567 (1960). — 507. A. Bode. Melliland Textilber., 41, 34 (1960) (English Ed.). — 508. E. Clayton. Identification of Dyes on Textile Fibres. 2nd. Ed. Soc. Dyers Colourists, Bradford, 1963. — 509. F. Jordinson, R. Lockwood. J. Soc. Dyers Colourists, a) 78, 122 (1962); b) 80, 202 (1964). — 510. Г. Е. Кричевский, Ф. И. Садов, Н. Н. Бойко. Изв. вузов. Технол. текст. пром., 25, № 6, 100 (1961).
511. J. Benz. J. Soc. Dyers Colourists, 77, 734 (1961). — 512. R. C. Senn, O. A. Stamm, H. Zollinger. Melliland Textilber., 44, 261 (1963). — 513. R. C. Senn, H. Zollinger. Helv. Chim. Acta, 46, 781 (1963). — 514. D. Hildebrand, неопубликованные материалы. — 515. T. L. Dawson, A. S. Fern, C. Preston. J. Soc. Dyers Colourists, 75, 210 (1959). — 516. I. Heyna. Angew. Chem., 74, 966 (1962). — 517. K. Schündehütte, K. Trautner. 3rd Intern. Farbensymp. Interlaken, 1967, Chimia 1968 Supplementum, p. 155. — 518. I. D. Rattee. «Science», 52, 581 (1964). — 519. М. Г. Романова, М. А. Чекалин. Текст. пром., 26, 52 (1966). — 520. I. D. Rattee. J. Soc. Dyers Colourists, 77, 739 (1961).
521. ICI, SVF Fachorgan Textilveredlung, 15, 9 (1960). — 522. ICI, SVF Fachorgan Textilveredlung, 16, 708 (1961). — 523. J. H. Pierce, I. D. Rattee. J. Soc. Dyers Colourists, 83, 361 (1967). — 524. T. P. Nevell. J. Soc. Dyers Colourists, 77, 158 (1961). — 525. K. Schwertassek. Faserforsch. Textiltech., 9, 321 (1958); 11, 159 (1960). — 526. J. Wegmann. Melliland Textilber., 39, 1006 (1958). — 527. T. L. Daw-

son. J. Soc. Dyers Colourists, 74, 584 (1958); см. также E. H. Daruwalla, P. Subramaniam. Ibid., p. 296 — 528. U. Einsele. Melliand Textilber., 42, 427 (1961). — 529. H. Rath, M. Pässler. Melliand Textilber., 42, 787 (1961). — 530. U. Möck. Melliand Textilber., 45, 655 (1964).

531. B. Krazer, H. Zollinger. Helv. Chim. Acta, 13, 1513 (1960); H. Zollinger, Chimia (Aarau), 15, 185 (1961). — 532. ICI, англ. пат. 824960 (1956); пат. ФРГ 1052946 (1956); CFM, англ. пат. 827570 (1956); фр. пат. 1193706 (1956); CIBA, фр. пат. 1192485 (1957); FH, бельг. пат. 578517 (1959). — 533. М. А. Чекалин. Текст. пром., 21, № 1, 40 (1961); 23, № 8, 67 (1963). — 534. O. A. Stamm. Helv. Chim. Acta, 46, 3008; 3019 (1963); P. Hagen, E. T. Reese, O. A. Stamm. Ibid., 49, 2278 (1966). — 535. M. R. R. Bhagwanth, A. V. Rama Rao, K. Venkataraman. Indian J. Chem., 7, 1065 (1969). — 536. M. R. R. Bhagwanth, E. H. Daruwalla, V. N. Sharma, K. Venkataraman. Textile Res. J., 40, 392 (1970) — 537. AATCC, New York Section, Am. Dyestuff Repr., 47, 9 (1958). — 538. A. Bode. Melliand Textilber., 40, 1304 (1959). — 539. C. H. Giles, M. B. Ahmad, S. D. Dandekar, R. B. Mokay. J. Soc. Dyers Colourists, 78, 125 (1962). — 540. O. Thumm, J. Benz. Chimia (Aarau), 19, 286 (1965); Am Dyestuff Repr., 55, 15 (1966).

541. G. Reinert. VTCC-Vortrag. Baden-Baden, 1968; H. Zahn, G. Reinert. Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 226, 1 (1968).

## ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ОТБЕЛИВАЮЩИЕ АГЕНТЫ

Генрих Голд

Главная научная лаборатория фирмы Farbenfabriken Bayer A. G., Леверкузен, ФРГ

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

В течение трех последних десятилетий понятие «отбеливание» претерпело значительные изменения. В настоящее время производство белых текстильных материалов, бумаги и пластиков перестало полностью зависеть от химических отбеливателей — веществ преимущественно неорганического происхождения, а также от белых пигментов. Оптические отбеливающие агенты были впервые применены в Германии в конце 30-х годов фирмой IG. Вскоре они стали широко использоваться на красильных предприятиях в Швейцарии, Англии и США.

### ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ОТБЕЛИВАЮЩИЕ АГЕНТЫ КАК КРАСИТЕЛИ

Флуоресцентные отбеливающие агенты (или оптические отбеливатели) [1] представляют собой бесцветные флуоресцентные красители. По принципу действия флуоресцентные отбеливатели не имеют ничего общего с химическими; единственная их общая особенность — способность повышать «степень белизны» обрабатываемых материалов.

Флуоресцентные отбеливающие агенты применяются как обычные красители; их прочностные свойства оцениваются по общим колористическим принципам. При использовании в сочетании с моющими средствами или в прядильных расплавах к ним предъявляются дополнительные требования: способность к диспергированию, совместимость с детергентами, а также устойчивость к действию повышенной температуры.

Как правило, товарные наименования рассматриваемых соединений указывают на их применение в качестве оптических отбеливателей и отражают название выпускающей фирмы (см. CI, флуоресцентные отбеливающие агенты, № 1—198). Лишь в небольшом числе случаев фирменные названия указывают на их принадлежность к синтетическим красителям. Например, Паланиловый белый (BASF) относится к группе паланиловых красителей и применя-

ются для оптического отбеливания полиэфирных волокон. Ниже приведены крупнейшие фирмы, производящие оптические отбеливатели, а также фирменные названия выпускаемых продуктов:

Фирма ССС (США)	Фирменные названия Бранко Калкофлор Калкофлоруайт Флоруайт Пайрзуайт Понтаминуайт	Фирма Verona Pharma Chemical Co. (США)	Фирменные названия Форуайт
Du Pont (США)	Антра Брайтнер Блантофор Брайтнер Тинтофен	HWL (Англия) ICI (Англия) Ciba (Швейцария) Geigy (Швейцария)	Фотайн (Солнум) Флуолайт Увитекс Тянопал
General Dyestuff Corp. (США)	Бланкит Паланилвайс Ультрафор (Ультравайс)	Saldoz (Швейцария)	Лейкофор Лейкопур Сандоуайт
BASF (ФРГ)	Бланкофор Хосталюкс Вайстонер Вольфен Флуотекс	Sigma (Италия) Daiton Kagaku (Япония) Mitsui Kagaku (Япония) Nichon Soda K. K. (Япония) Nippon Kagaku (Япония) Showa Kagaku (Япония) Sumitomo (Япония)	Оптибланк Дайтофор Микефор Кайколл Каяфор Хаккол Уайтекс
FBu (ФРГ) FH (ФРГ) VEB Wolfen (ФРГ) Francolor (Франция) Farbenfabriken Deift (Нидерланды)	Дейфтуайт		

Ежегодно во всем мире производится около 200 наименований оптических отбеливателей, относящихся к 15 различным типам. Общий объем производства оценивается в 27—35 тыс. т на сумму 100—150 млн. долл., что составляет 10% от производства синтетических красителей. Основные области применения флуоресцентных отбеливающих агентов — моющие средства (58% от общего объема производства), отбеливание бумаги (25%), производство текстильных материалов (12%), прядильные композиции и производство пластиков (5%).

#### СВЯЗЬ МЕЖДУ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ПОГЛОЩЕНИЕМ И ОПТИЧЕСКИМ ОТБЕЛИВАНИЕМ

Флуоресцентные отбеливающие агенты обладают способностью поглощать из солнечного света ультрафиолетовое излучение и преобразовывать полученную энергию в видимый свет, преимущественно в голубой части спектра. В отличие от них флуоресцентные красители (рис. IV. 1) поглощают свет в видимой области, как и обычные красители. Таким образом, их цветовой эффект определяется суммой отраженного и излучаемого света.

Кривая флуоресценции (рис. IV. 2) является почти зеркальным отражением кривой поглощения. Благодаря этому, зная форму кривой поглощения и положение ее максимума, можно установить форму и положение максимума флуоресценции.

Область поглощения оптических отбеливателей лежит между 340 и 400 нм; максимум флуоресценции, определяющий цвет, расположен в интервале между 415 и 466 нм (табл. IV. 1).

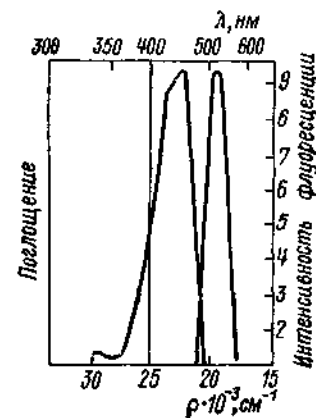


Рис. IV. 1. Флуоресцентный краситель.

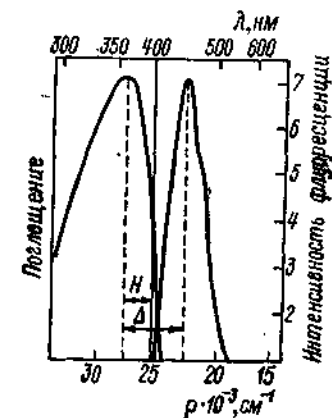


Рис. IV. 2. Флуоресцентный отбеливающий агент.

Исследования, проведенные Пестемером [2], показали, что существует строгое соотношение между поглощением оптических отбеливателей и флуоресцентных красителей в растворах (вода, метанол, диметилформамид) и их флуоресценцией на субстратах (хлопок, полиамиды, полиэфир, ацетатный шелк). Связь между средней шириной полуволны поглощения ( $H$ , в  $\text{см}^{-1}$ ) и расстоянием между максимумами поглощения и излучения ( $\Delta$ , в  $\text{см}^{-1}$ ), может быть выражена простым уравнением  $\Delta \approx 2,5 H$  (см. рис. IV. 2).

Таблица IV. 1

Зависимость цвета флуоресценции от положения максимума

Положение максимума флуоресценции	Цвет флуоресценции
415—429 нм (24020—23300 $\text{см}^{-1}$ )	Фиолетовый
430—440 нм (23200—22720 $\text{см}^{-1}$ )	Синий
441—466 нм (22600—21460 $\text{см}^{-1}$ )	Голубой

С помощью правила Пестемера [2] положение максимума флуоресценции, а значит, и цвет излучения можно легко определить

простым снятием УФ-спектра в ближней ультрафиолетовой области. Таким образом, правило Пестемера позволяет получить ценную информацию о возможности применения флуоресцирующих веществ в качестве отбеливателей.

Отклонения от описанного правила наблюдаются, главным образом, в случае дополнительных взаимодействий флуоресцентных отбеливателей с субстратом и, возможно, с растворителем. Заметное влияние субстратов описано, например, Маруемой с сотрудниками [3] для 4-ациламино-*N*-бутилнафталимидов (табл. IV. 2). 4-Диэтиламиноацетиламино-*N*-бутилнафталимид представляет собой хороший оптический отбеливатель для полиакрилонитрильных волокон.

Интенсивность флуоресценции оптических отбеливателей зависит от мощности ультрафиолетового излучения в падающем свете, энергия же солнечного излучения резко уменьшается при переходе от 400 к 350 нм (рис. IV. 3) [4].

Поэтому для того, чтобы оптический отбеливатель давал сильную фиолетовую или синюю флуоресценцию, он должен обладать следующими свойствами: 1) высоким коэффициентом поглощения в области от 350 нм и по возможности ближе к 400 нм; 2) кривая поглощения должна круто падать с увеличением длин волн, чтобы

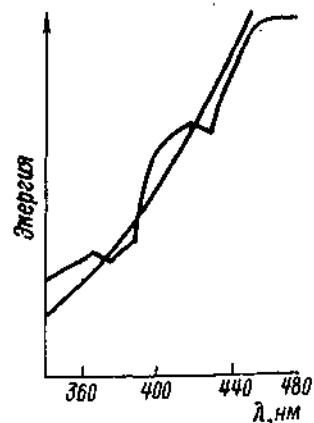


Рис. IV. 3. Распределение энергии солнечного излучения.

обеспечить минимальное значение *H* (см. рис. IV. 2); 3) поглощенная энергия должна как можно полнее трансформироваться в энергию флуоресценции, другими словами, квантовый выход должен быть близок к 1.

## ПРИМЕНЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ОТБЕЛИВАЮЩИХ АГЕНТОВ

Возможность применения бесцветных флуоресцентных красителей в качестве оптических отбеливателей определяется рядом факторов.

1. Поверхность является абсолютно белой, если она полностью отражает весь падающий на нее видимый свет. Эталонно абсолютно белого цвета является поверхность окиси магния, отражающая практически 100% световой энергии. Легкий желтоватый или желтовато-серый оттенок, присущий неотбеленным материалам, может быть с легкостью скорректирован путем подбора подходящих оптических отбеливателей таким образом, что по степени белизны обработанная поверхность приблизится к окиси магния.

Однако на практике предпочтение отдается такому белому цвету, в котором преобладает излучение с длиной волн 400—500 нм. Это объясняется физиологической особенностью человеческого глаза, ассоциирующего легкую голубизну с наивысшей степенью белизны. Этим же свойством зрения объясняется факт, что подсиненные вещи кажутся нам белее, чем вещи, выстиранные обычными моющими средствами. Таким образом, преимущество оптического отбеливания перед другими видами отбеливания заключается в способности флуоресцентных отбеливающих агентов излучать свет в синей области.

Любопытно, что белый цвет неодинаково воспринимается разными людьми. Так, если в Европе отдается предпочтение белому цвету с легким фиолетовым или синеватым оттенком, то в США больше ценится чуть зеленоватый белый цвет.

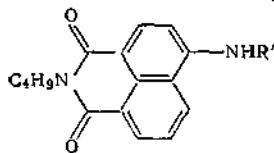
Хотя процессы абсорбции и флуоресценции подчиняются хорошо изученным физическим законам, задача корректирования физических уравнений в соответствии с физиологическими особенностями зрения реального наблюдателя очень сложна и может быть решена лишь приблизительно.

Ясно, однако, что предпочтение отдается белому цвету, обладающему высокой яркостью и достаточной «степенью голубизны».

2. Эффективность оптических отбеливателей в значительной мере зависит от их сродства к субстрату. При отсутствии достаточной субстантивности на поверхности субстрата образуются крупные молекулярные агрегаты флуоресцентных отбеливающих агентов, что приводит к появлению желтовато-зеленых оттенков. Характерной особенностью осадков такого рода является их низкая светопрочность.

Таблица IV. 2

Влияние субстратов на положение максимумов флуоресценции



R'	Поглощение $\lambda_{\text{max}}$ , нм	Флуоресценция, нм				
		раствор	нап- лон 6	ацетат	вини- лон	полиакри- лонитрил
$\text{COCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	246 373	453	450	445	440	435
$\text{COCH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{SO}_4\text{CH}_3^-$   $\text{CH}_3$	354	(в диок- сане) 465 (в воде)	450	—	440	432

3. При увеличении концентрации оптического отбеливателя интенсивность флуоресценции возрастает пропорционально логарифму количества адсорбированного отбеливающего агента (закон Вебера — Фехнера) вплоть до полного насыщения, после достижения которого степень белизны материала уже не может быть увеличена. На положение предела насыщения оказывают влияние следующие факторы: а) природа оптического отбеливателя (степень дисперсности, растворимость, состав отбеливающей композиции и т. д.); б) природа субстрата и в) при оптическом отбеливании

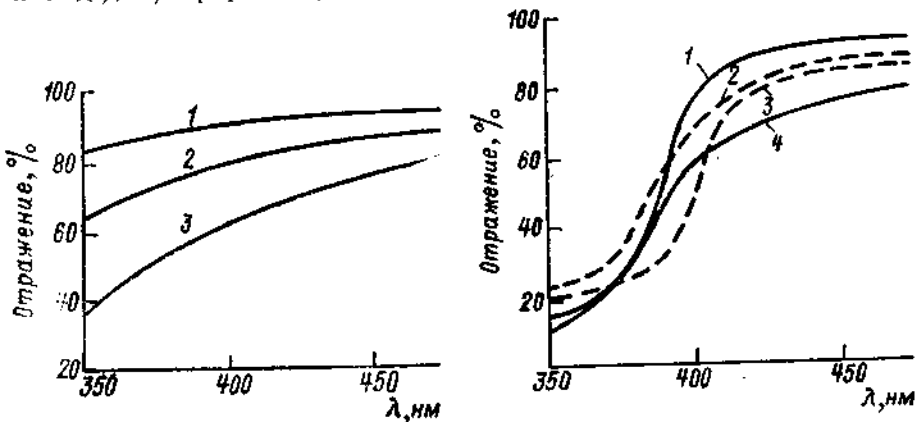


Рис. IV. 4. Кривые отражения основных текстильных материалов [6]:  
1 — хлопок; 2 — вискоза; 3 — шерсть.

Рис. IV. 5. Кривые отражения основных текстильных материалов [6]:  
1 — полиамид; 2 — полиэфир; 3 — полипропилен; 4 — полиакрилонитрил.

текстильных материалов — режим процесса крашения (температура, рН среды, концентрация раствора).

Превышение оптимальной концентрации оптического отбеливателя приводит к уменьшению степени белизны вплоть до полного подавления флуоресценции — самозатухание или концентрационное затухание\* [5].

4. Успех применения флуоресцентных отбеливающих агентов в значительной степени зависит от спектрального поведения субстрата, особенно в ближней ультрафиолетовой области (350—400 нм).

Отбеленный хлопок обладает высокой отражающей способностью в рассматриваемой области спектра. Для вискозы и шерсти коэффициент отражения быстро падает при переходе в ультрафиолетовую область (рис. IV. 4). Для синтетических волокон характерно сильное поглощение ультрафиолетового излучения, зависящее от типа и концентрации применяемого матирующего средства (рис. IV. 5) [6].

\* См. также Бочаров В. Г., Каримова А. З., Макаров В. В. Ж. прикл. спектроскопии, 1971, т. 15, вып. 4, с. 636—641. — Прим. ред.

Поскольку флуоресцентные отбеливатели возбуждаются лишь под действием ультрафиолетового света, поглощение субстратом излучения в этой области не может не влиять на эффект отбеливания (рис. IV. 6). По мере увеличения концентрации оптического отбеливающего агента коэффициент поглощения субстрата в ультрафиолетовой области возрастает. При достижении определенной

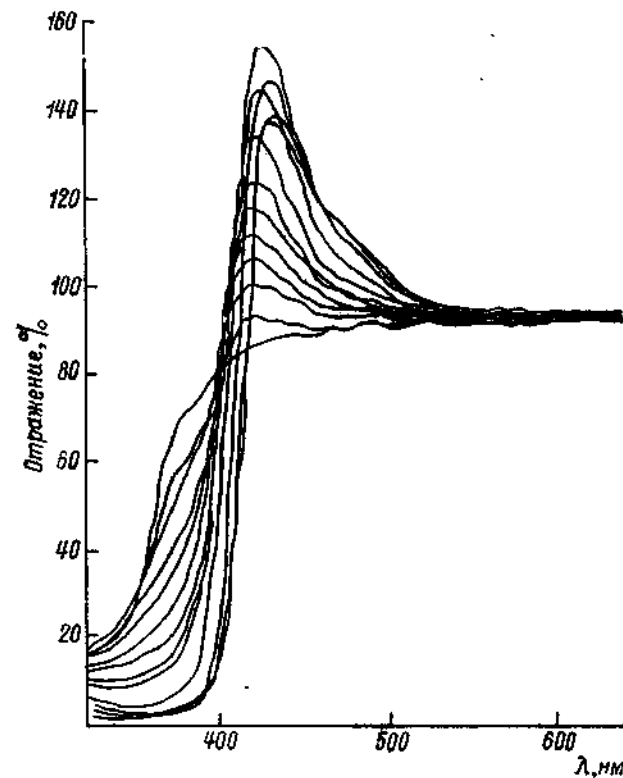


Рис. IV. 6. Кривые отражения полиэфирного волокна, обработанного Увитексом ERN.

концентрации наблюдается полное поглощение ультрафиолетового излучения. Дальнейшее увеличение концентрации флуоресцентного отбеливателя приводит к сдвигу полосы поглощения в видимую область. При этом субстрат желтеет и интенсивность флуоресценции уменьшается, а максимум излучения сдвигается в сторону длинных волн. Таким образом, максимальная степень белизны может быть достигнута при условии предварительной обработки субстрата химическими отбеливателями и целью уменьшения коэффициента поглощения в ультрафиолетовой части спектра.



Предварительное отбеливание хлопка приводит к увеличению эффекта оптических отбеливающих агентов в два раза при прочих равных условиях.

5. Некоторые вспомогательные вещества, применяющиеся при обработке субстратов, обладают способностью поглощать свет в ультрафиолетовой области. Они играют роль фильтров ультрафиолетового излучения и препятствуют тем самым достижению максимальной степени белизны.

6. Нередко соединения, не поглощающие свет в области возбуждения флуоресцентных отбеливателей, могут уменьшить и даже полностью подавить способность последних к флуоресценции. Как правило, такое действие оказывают ионы тяжелых металлов, а также ароматические соединения — фенолы, анилины, иодбензол и др. Причинами подавления флуоресценции являются а) образование нефлуоресцирующих комплексов с оптическими отбеливателями (статический эффект тушения флуоресценции) и б) бимолекулярные реакции с участием возбужденных молекул флуоресцентных отбеливающих агентов (динамический эффект тушения флуоресценции) [8].

7. Обработка оптическими отбеливателями текстильных материалов, окрашенных в пастельные тона, может вызвать нежелательные изменения оттенка. Предотвратить этот эффект можно с помощью соединений, описанных в пунктах 5 и 6.

8. С целью изменения оттенка белого цвета субстраты часто обрабатывают синими или сине-фиолетовыми красителями в небольшой концентрации в сочетании с оптическими отбеливателями. Действие красителя проявляется в увеличении коэффициента поглощения в области, лежащей правее полосы излучения флуоресцентного отбеливателя.

#### КЛАССИФИКАЦИЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СИСТЕМ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ОТБЕЛИВАЮЩИХ АГЕНТОВ

Все оптические отбеливатели относятся к классам соединений, способных флуоресцировать [9]. Кауфман [10] разработал эмпирическую классификацию органических соединений, обладающих заметной флуоресценцией. Основные структуры, общие для всех этих веществ, он назвал люминофорами. В сочетании с флуорогенами люминофоры образуют флуорофоры. Последний термин был введен Майером [11]. Типичными люминофорами являются ароматические системы (бензол, нафталин, фенантрен, антрацен) и псевдоароматические гетероциклические системы (кумарин, симм-триазин, бензоксазол); примерами наиболее распространенных флуорогенов могут служить следующие группы атомов и заместители:  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{CH}=\text{N}-$ , *n*-фенилен,  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  и  $-\text{CN}$  [12].

В основе процессов флуоресценции (фотолюминесценции) [13] лежат энергетические явления, связанные с переходом молекул из основного состояния в возбужденное и обратно [14]\*.

Молекулы всех известных в настоящее время оптических отбеливателей содержат ароматические или псевдоароматические (ненасыщенные) гетероциклические фрагменты, связанные непосредственно или через небольшие мостики, например  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{NHCO}-$ ,  $-\text{NHCONH}-$ ,  $-\text{CH}=\text{N}-$  или  $-\text{CH}=\text{CH}-$ . Согласно одной из возможных эмпирических классификаций, флуоресцентные отбеливатели являются производными следующих систем: стильбеновой, кумариновой, 1,3-дифенилпиразолиновой, нафталимидной и арилазольной. Ниже описаны оптические отбеливатели в соответствии с этой классификацией\*\*.

### ПРОИЗВОДНЫЕ СТИЛЬБЕНА

Большинство флуоресцентных отбеливающих агентов (около 80% общего количества) являются производными стильбена. Сам стильбен имеет полосу поглощения при 324 нм. Введение ауксхромных аминогрупп в 4,4'-положения стильбена смещает полосу поглощения в сторону более длинных волн (табл. IV.3) [15—19]. Карбоксильные группы в 4,4'-положениях не дают подобного эффекта. Однако из стильбенкарбоновых кислот получены ценные флуоресцентные отбеливатели путем использования  $\text{COOH}$ -группы для присоединения других флуорофоров. Введение стирильного радикала в молекулу стильбена дает флуоресцентный отбеливатель, построенный из простейших люминофоров (бензол) и флуорофоров ( $-\text{CH}=\text{CH}-$  и *n*- $\text{C}_6\text{H}_4-$ ). 4-Цианостирил-4'-цианостильбен представляет собой ценный оптический отбеливающий агент для полиэфирных волокон.

#### ПОЛУЧЕНИЕ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СТИЛЬБЕНА

В настоящее время с целью получения оптических отбеливателей в стильбеновую систему вводят лишь такие заместители, которые сами являются флуорофорами. В качестве примеров таких заместителей можно привести арилтриазол-2-ильный, арилоксазол-2-ильный, арилмидазол-2-ильный и стирильный радикалы.

\* Подробнее об этом см. «Химия синтетических красителей» т. III, гл. XLVI.

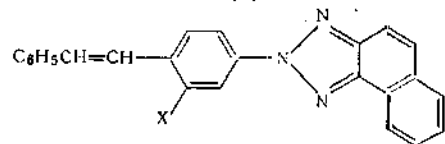
\*\* Механизм действия, основные классы и области применения оптических отбеливателей см. Петрович П. И. В кн.: Краткая химическая энциклопедия. Т. 3. М., 1964, с. 804; Петрович П. И. Хим. пром., 1974, № 11, с. 9; Раскина И. Х. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1970, т. 15, вып. 3, с. 257; Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. Л., «Химия», 1976, с. 222—240. — Прим. ред.



Помимо Тинопала RBS (I) получены другие интересные оптические отбеливатели 4-нафтотриазол-2-илстильбенного типа, наиболее важные из которых приведены в табл. IV.4 [21, 28—32]. Соединения IX [29] и XII [31] представляют особый интерес с практической точки зрения, поскольку они пригодны для флуоресцентного отбеливания полиэфирных волокон и пластиков. Синтез соединений IX значительно упрощается благодаря тому обстоятельству, что Тинопал RBS (I) легко может быть превращен в сульфонилазид, который далее вводят в реакцию с этиламином. Необходимые для синтеза оптических отбеливателей XII и XV 4-аминостильбены [33] получают конденсацией бензальдегида с 4-нитро-3-цианотолуолом [34] или с 2-метилсульфонил-4-нитротолуолом с последующим восстановлением.

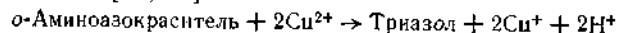
Таблица IV.4

Оптические отбеливатели, родственные Тинопалу

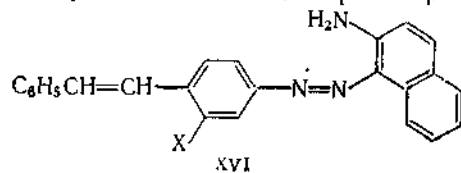


Соединение	X	Т. пл., °C	Растворитель	Поглощение			Литература
				$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\epsilon$ , см <sup>-1</sup>	$H$ , см <sup>-1</sup>	
I	SO <sub>2</sub> Na	—	Вода	370	27 000	1760	[21]
IX	SO <sub>2</sub> NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	203	ДМФ	367	27 250	1800	[28, 29]
XII	CN	226—228	»	369	27 100	1750	[30, 31]
XV	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	141—143	»	366	27 300	1750	[32]

Реакция превращения *o*-аминоазокрасителей в производные арилтриазола [35] оказалась наилучшим методом получения арилтриазолильных соединений, поскольку выбор диазотирующихся ароматических аминов достаточно широк. Окисление *o*-аминоазокрасителей гладко проходит при кратковременном нагревании их водного раствора до 95—100 °C в присутствии аммиачного раствора сульфата меди [36, 37]:

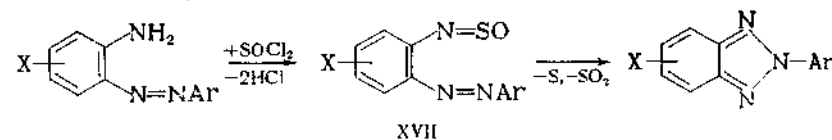


Затруднения возникают в случае аминоазокрасителей типа XVI, которые слабо растворимы или вообще нерастворимы в воде



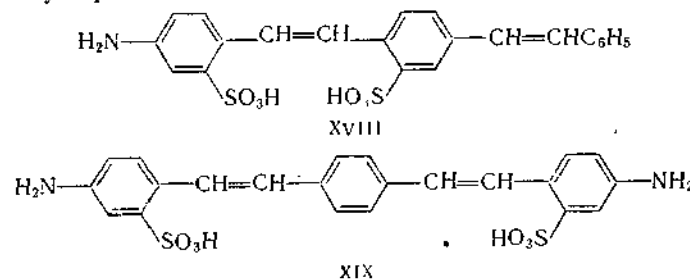
Окисление таких соединений может быть осуществлено при использовании водного пиридина или пиридина в качестве растворителя [38]. В некоторых случаях удается достигнуть удовлетворительных результатов при нагревании водного раствора *o*-аминоазокрасителя, аммиака и сульфата меди до 120 °C в автоклаве [39]. Даже нерастворимые в воде *o*-аминоазокрасители могут быть окислены в водной суспензии при действии ~12% раствора гипохлорита натрия [40]. С целью предотвращения хлорирования реакцию следует проводить в щелочной среде. Этот метод имеет преимущество и в том случае, если удаление меди из реакционной массы оказывается слишком дорогим. Однако особое значение метод приобрел для получения соединений типа Тинопала. Для соединений XVI (X = SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) описан [41] метод окисления кислородом воздуха в кипящем хлорбензоле в присутствии пиридина и медного порошка. Присутствие 1—5% (мол.) соединений меди или медного порошка позволяет проводить окисление водного раствора *o*-аминоазокрасителя кислородом воздуха при 75—100 °C с образованием арилтриазолов [42].

Хорошие результаты дает обработка *o*-аминоазокрасителей хлористым тионилем. Доказано [43], что первой стадией реакции является образование тионильных соединений XVII, которые под действием тепла превращаются в триазолы с выделением S и SO<sub>2</sub>



#### 4-Стирилстильбены

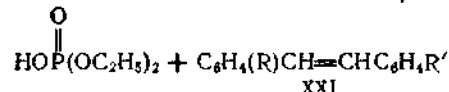
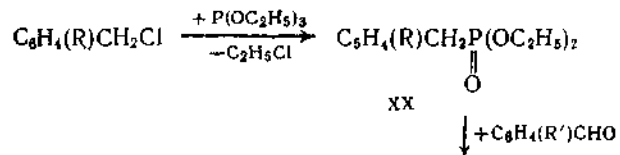
Стирилстильбен XVIII [44] фирма Geigy производит с помощью реакции арилирования по Мервейну коричной кислоты диазотированной 4-амино-4'-нитростильбен-2,2'-дисульфокислотой, а соединение XIX [45] — конденсацией терефталевого альдегида с 4-нитротолуол-2-сульфокислотой



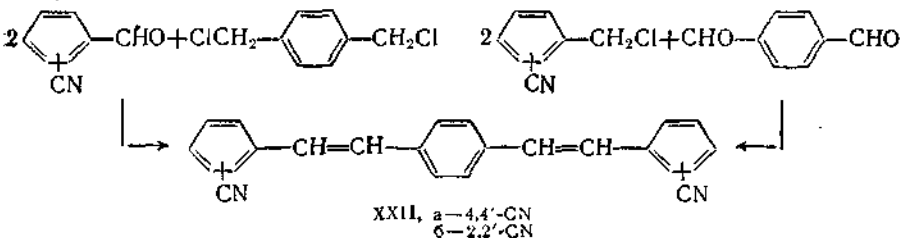
Хотя введение в стильбеновую систему в качестве флуорофора стирильного радикала вызывает сдвиг полосы поглощения в длин-

новолновую область, оно не приводит к образованию ценных флуоресцентных отбеливающих агентов.

В одном из промышленных способов получения стирилстильбенов, подобном реакции Виттига — Шолькопфа [46—48], в качестве исходного продукта используются замещенные бензилхлориды. На первой стадии их вводят в реакцию с эфирами фосфористой кислоты, преимущественно этиловым эфиром, с образованием бензилфосфонатов XX. Последние в результате экзотермической реакции с ароматическим альдегидом в подходящем растворителе, например диметилформамиде, в присутствии акцепторов протонов (NaOH, NaOCH<sub>3</sub>) образуют стильбеновые производные XXI



Для получения Паланиловых белых (XXII) используются либо *p*-ксилилендихлорид и цианобензальдегид [50], либо цианобензилхлорид и терефталевый альдегид [49]



Эти продукты — превосходные оптические отбеливатели для полиэфирных волокон [51]. Соединение XXIIa обладает зеленоватой, а XXIIб — красноватой флуоресценцией (табл. IV. 5).

Таблица IV.5

Паланиловые белые

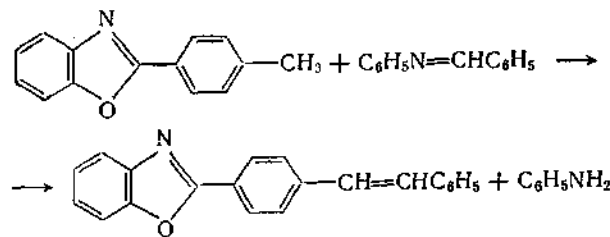
	Поглощение				Флуоресценция *	
	λ, нм	ρ, см <sup>-1</sup>	ε <sub>max</sub>	H, см <sup>-1</sup>	λ, нм	ρ, см <sup>-1</sup>
XXIIa, 4,4'-CN	374	26 700	72 500	1 850	452	22 100
XXIIб, 2,2'-CN	365	27 400	57 000	1 950	443	22 535

\* Рассчитаны по правилу Пестемера.

При получении монозамещенных стильбенов выбор способа получения играет большую роль, чем в случае 4,4'-дизамещенных. Синтез последних, имеющих в основном симметричное строение, осуществляется дегидрированием соответствующих толуолов подходящими окислителями (кислородом воздуха, гипохлоритами, серой).

Наиболее важными при производстве монозамещенных являются реакции конденсации ароматических альдегидов. В случае таких реакционноспособных реагентов, как 4-нитротолуолы, фенилуксусные кислоты [52], бензилцианиды, бензилмагнийгалогениды, хлориды бензилтрифенилфосфония [53] или бензилдиэтилфосфонаты [46], реакции проходят достаточно гладко.

Реакция конденсации *p*-толилзамещенных гетероциклических соединений с ароматическими альдегидами проходит лишь с большим трудом, однако замена альдегидов основаниями Шиффа значительно облегчает получение стильбеновых производных [54, 55].



Процесс протекает с участием диметилформамида в качестве растворителя при 40—60 °С в присутствии измельченного едкого кали. Выбор реагентов довольно широк, но они не должны содержать групп, приводящих к побочным реакциям или связывающих щелочь. Интересное преимущество описанного процесса по сравнению с другими методами синтеза стильбенов заключается в том, что его продуктами являются почти исключительно термодинамически более стабильные *транс*-стильбены.

### ПОЛУЧЕНИЕ ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СТИЛЬБЕНА

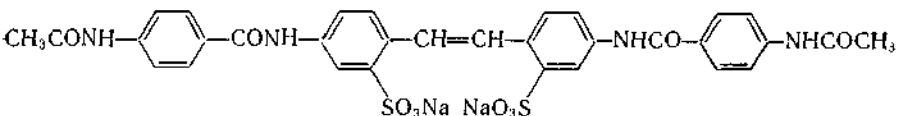
Удовлетворительные результаты при использовании 4-монозамещенных стильбена в качестве оптических отбеливателей достигнуты лишь в тех случаях, когда заместителем является такой сильный флуорофор, как арилтриазол-2-ильный радикал. 4,4'-Дизамещенные стильбены представлены в достаточно широком ассортименте, поскольку бисциламиностильбены могут быть использованы как флуоресцентные отбеливающие агенты. Из всех бисциламиностильбенов наибольший эффект дают бистриазинил-аминостильбеновые производные.

Биснафтотриазолилстильбены (например, Бланкофор G), соответствующие Тинопалу RBS, способны поглощать свет в видимой

области, и в качестве оптических отбеливателей они дают зеленоватый оттенок. Промышленное применение флуоресцентным отбеливающим агентам на основе гетероциклических производных стилибена найдено в последние годы фирмами Ciba и FBy.

### Бисацетиламиностилибены

Возможность использования производных 4,4'-диаминостилибен-2,2'-дисульфокислоты (ДАС) в качестве флуоресцентных отбеливателей для хлопчатобумажных текстильных материалов и бумаги была впервые открыта в 1939 г. [56]. Были выпущены два продукта ацилирования ДАС под товарными наименованиями Бланкофор R и Бланкофор В (С1 Флуоресцентные отбеливающие агенты 30 и 32) [57]. В патенте [58] отмечено, что неокрашенные, отбеленные текстильные материалы из хлопка после обработки дибензоильными производными ДАС флуоресцируют под действием ультрафиолетового излучения. Однако флуоресцентный отбеливающий агент следующего строения [59]



поступил в продажу под названием Солнум лишь после второй мировой войны.

ДАС является легкодоступным промежуточным продуктом [60], получающимся из 4-нитротолуол-2-сульфокислоты. Его раствор в воде обладает максимумом поглощения при 340 нм, а полоса флуоресценции заходит в видимую область. Ацилирование ДАС приводит к таким изменениям положения максимума поглощения, коэффициента экстинкции и формы абсорбционной кривой (характеризующейся значением *H*, см. рис. IV. 2), которые позволяют получить оптические отбеливатели с оптимальными свойствами.

**Бисаронламиностилибены.** Открытие способности к флуоресценции у производных ДАС и выпуск Солнума послужили толчком к интенсивным исследованиям, предпринятым в Европе и в США рядом фирм [63—67]. Результаты работ, проведенных в период 1946—1957 гг., сводятся к следующему.

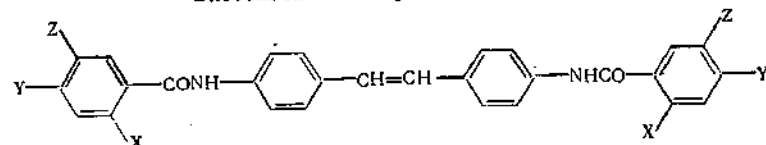
Эффективность натриевых солей бисбензоильных производных ДАС как оптических отбеливателей в значительной мере зависит от наличия заместителей в бензоильных группах. Эффективность флуоресцентных отбеливателей (определяется количеством агента, необходимым для достижения определенной степени белизны) возрастает с увеличением числа  $\text{OCH}_3$ -групп; наибольший эффект  $\text{OCH}_3$ -группа оказывает в 2-положении (табл. IV. 6).

Табл. IV. 6 включает наиболее важные флуоресцентные отбеливающие агенты группы бисаронламиностилибенов. Введение  $\text{OCH}_3$ -

группы вызывает батохромный сдвиг максимума поглощения бензоилированного ДАС. Если этот сдвиг недостаточен (Тинопал SP), он может быть увеличен путем дальнейшего введения  $\text{OCH}_3$ -группы в пара-положение. 4,4'-Бис(2,4-диметоксибензоиламино)стильбен-2,2'-дисульфокислота представляет собой ценный оптический отбеливатель — Калкофлор белый 2GT или Понтамин белый 2GT (С1, Флуоресцентный отбеливающий агент 34) [68].

Таблица IV. 6

### Бисбензоильные производные ДАС

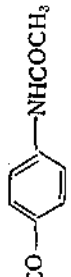
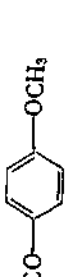
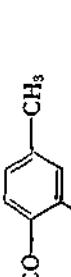




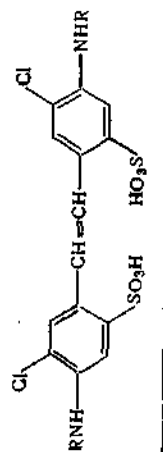
X	Y	Z	Эффективность оптического отбеливателя *
H	CH <sub>3</sub>	H	100
H	OCH <sub>3</sub>	H	46
H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	36
OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	32
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	25
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	18

\* Определяется количеством отбеливателя, необходимого для достижения определенной степени белизны.

Введение атомов хлора в 5,5'-положения 4,4'-бис(бензоиламино)стильбен-2,2'-дисульфокислот приводит к сдвигу максимума поглощения в коротковолновую область (соединения А и Б в табл. IV. 7). С другой стороны, присутствие атомов хлора в 6,6'-положениях уменьшает субстантивность бис(бензоиламино)стильбенов и ослабляет флуоресценцию; 6,6'-дихлорпроизводные не представляют практического интереса. Слабый батохромный сдвиг максимума поглощения 4,4'-бис(бензоиламино)стильбен-2,2'-дисульфокислот, вызванный наличием  $\text{OCH}_3$ -группы в орто-положениях бензоильных групп, увеличивается до 40 нм (В и Г, табл. IV. 7) в случае 4,4'-бис(бензоиламино)-5,5'-дихлорстильбен-2,2'-дисульфокислот, несмотря на гипсохромный эффект атомов хлора. Вследствие заметного зеленоватого оттенка натриевая соль 4,4'-бис-2,4-диметокси(бензоиламино)-5,5'-дихлорстильбен-2,2'-дисульфокислоты (Г) непригодна в качестве оптического отбеливателя [69].

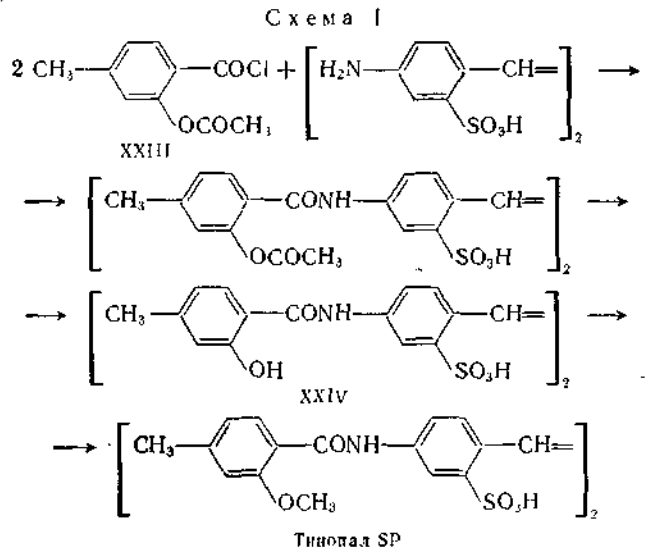
Значительный эффект орто-заместителей объясняют увеличением длины цепи сопряжения за счет возрастания полярности амидной группы [70].

R	Фармацевтические названия	Поглощение		$H_{max}$ см <sup>-1</sup>	Соединение		Поглощение	
		$\lambda_{max}$ нм	$\rho_{max}$ см <sup>-1</sup>		Соединение	$\lambda_{max}$ нм	$\epsilon_{max}$ см <sup>-1</sup>	
								$\lambda_{max}$ нм
H	ДАС	340	29 300	2 300	—	340	29 300	
COCH <sub>3</sub>	—	328	30 350	2 350	—	—	—	
COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	335	29 600	2 350	A	322	31 000	
CO— 	Соллум	340	29 400	2 400	—	—	—	
CO— 	—	338	29 500	—	B	322	31 000	
CO— 	Тинонал SP	342	29 300	2 830	B	381	26 200	
CO— 	Потраминуайт 2GT	345	29 000	2 850	Г	—	—	
CO— 	Бланкофор R	338	29 600	2 230	—	—	—	
CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—	—	



Бензоильные производные ДАС пригодны для оптического отбеливания хлопковых и полиамидных текстильных материалов, особенно в сочетании с моющими средствами [71]. Их высокое сродство к целлюлозе объясняется длиной цепи сопряжения и способностью к образованию водородных связей. Они обладают только умеренной устойчивостью к действию гипохлорита — распространенного химического отбеливающего агента. Хлорирование в 5,5'- и 6,6'-положения ДАС повышает устойчивость к гипохлориту, однако оно ухудшает оптические свойства продуктов, а потому не представляет интереса [69].

Получение бензоильных производных ДАС осуществляется путем взаимодействия с бензоилхлоридами в воде или в смесях воды с ацетоном или бензолом. Поскольку хлорангидриды 2-метоксибензойной кислоты (метилвый эфир салициловой кислоты) и 2-метоксиметилбензойной кислоты (метилвый эфир м-крезотиловой кислоты) весьма склонны к гидролизу, в реакцию ацилирования вводят *O*-ацетилсалицилхлорид или *O*-ацетилкрезотилхлорид (XXIII). Ацетильную группу удаляют с помощью щелочного гидролиза и затем алкилируют образующийся гидроксидбензамид (XXIV) [72] (схема I).



**Бистриазиниламиностильбены.** Бистриазиниловые производные наиболее важны из всех продуктов ацилирования ДАС. Они выступают в качестве превосходных оптических отбеливателей для целлюлозных материалов и полиамидов [73].

Триазиниламиностильбеновые флуоресцентные отбеливатели обладают умеренными колористическими прочностными свойствами. Светопрочность в большинстве случаев оценивается в 4 балла на

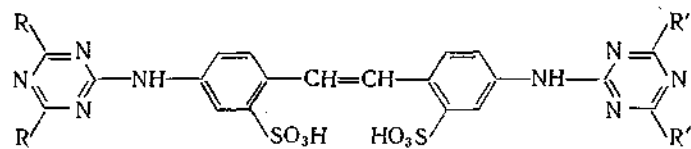
бумаге, хлопчатобумажных текстильных материалах и полиамиды (наилон, перлон, дедерон) с их помощью может быть достигнута высокая степень белизны. По эффективности они превосходят дибензоильные производные ДАС.

Атомы хлора в 4,4'-бис(2,4-дихлор-1,3,5-триазирил-6-амино)-стильбен-2,2'-дисульфокислоте и ее производных легко замещаются остатками различных первичных и вторичных аминов, спиртов, меркаптанов и фенолов.

ДАС и цианурхлорид — распространенные и недорогие промежуточные продукты.

Бистриазилильные производные ДАС

Таблица VI.8

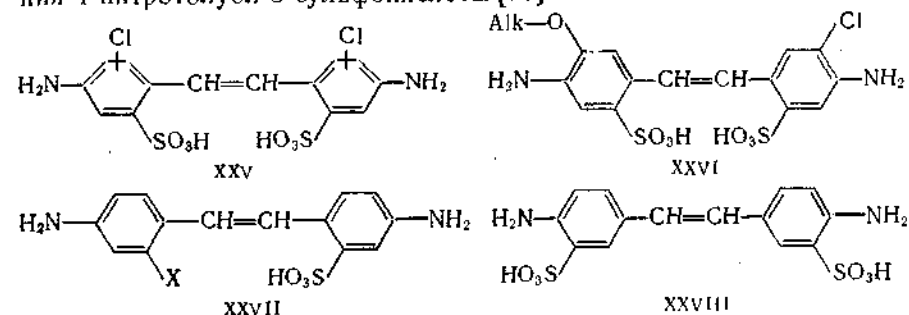


Условное наименование	R	R'	Поглощение в воде			Флуоресценция (расчетная)	
			$\lambda$ , нм	$\rho$ , см <sup>-1</sup>	$H$ , см <sup>-1</sup>	$\lambda$ , нм	$\rho$ , см <sup>-1</sup>
DEA-Cl	$N(CH_2CH_2OH)_2$	Cl	347	28 800	2 450	441	22 680
MEA-Am	$NHCH_2CH_2OH$	$NH_2$	347	28 800	2 250	432	23 170
A-Am	$NHC_6H_5$	$NH_2$	344	29 000	2 350	432	23 125
A-DEA	$NHC_6H_5$	$N(CH_2CH_2OH)_2$	352	28 410	2 170	435	22 980
A-M	$NHC_6H_5$		349	28 650	2 400	442	22 650
A-A*	$NHC_6H_5$	$NHC_6H_5$	358	27 900	2 300	452	22 150
A-Me	$NHC_6H_5$	$OCH_3$	350	28 530	2 290	432	23 130
A-MEA	$NHC_6H_5$	$NHCH_2CH_2OH$	346	28 900	2 350	434	23 025
A-MeMPA	$NHC_6H_5$	$NHCH_2CH_2CH_2OCH_3$	347	28 800	2 400	439	22 800
A-MMEA	$NHC_6H_5$	$N(CH_3)CH_2CH_2OH$	349	28 500	2 300	440	22 750
S-DEA	$NHC_6H_4SO_3H$	$N(CH_2CH_2OH)_2$	350	28 530	2 290	438	22 810

\* Определено в ДМФ.

Наиболее интересные с промышленной точки зрения бистриазилильные производные ДАС приведены в табл. IV. 8. Они обладают полосами поглощения при  $350 \pm 3$  нм; рассчитанные максимумы флуоресценции расположены в интервале между 442 и 432 нм, т. е. в синей части спектра. Введение аминных и спиртовых фрагментов в их молекулы почти не оказывает влияния на положение максимумов поглощения и испускания, а также на интенсивность их флуоресценции [74].

Предпринято немало попыток получения бистриазилиламино-стильбенов из продуктов замещения ДАС, однако значительного прогресса в этой области пока не достигнуто. Кроме соединения XXV следует упомянуть XXVI, получающееся при взаимодействии XXV с алкоголями [75]. Второй атом хлора не замещается даже при большом избытке алкоголя. Бензоильные и триазилильные производные 2-алкил- и 2-алкокси-4,4'-диамино-стильбен-2,2'-сульфокислот (XXVII) [76] обладают зеленоватой флуоресценцией и поэтому представляют меньший интерес. Хотя *N, N'*-дибензоильное производное 4,4'-диамино-стильбен-3,3'-дисульфокислоты (XXVIII) [77] обладает большей субстантивностью, чем *N, N'*-дибензоильное производное ДАС, оно интересно в настоящее время лишь с теоретической точки зрения в связи с трудностью получения 4-нитротолуол-3-сульфокислоты [78]



X — алкил, алкоксигруппа

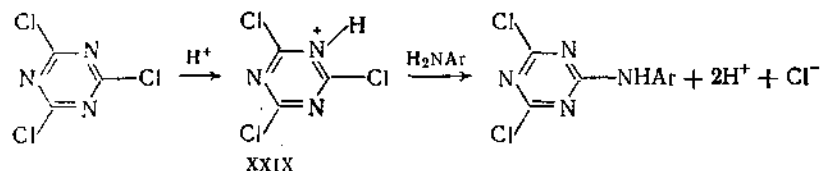
Получение 4,4'-бис(1,3,5-триазирил-6-амино)стильбен-2,2'-дисульфокислот (табл. IV. 8) осуществляется конденсацией цианурхлорида с ДАС и далее с аминами, спиртами, фенолами или меркаптанами в водной или водно-ацетонной среде в присутствии акцепторов кислоты. Для практики представляет интерес конденсация «в одну ступень» без выделения промежуточных стадий. В этой связи следует обратить внимание на следующие обстоятельства.

1. Атомы азота симметрично построенного триазинового ядра обеспечивают достаточную подвижность атомов хлора, поэтому уже при 0 °С цианурхлорид проявляет заметную способность вступать в реакции со спиртами, аминами, а также гидролизаться. Ход реакций замещения определяется не только нуклеофильностью основного реагента, но также электрофильным характером триазинового кольца.

Согласно исследованиям Бэнкса [79], реакции замещения атомов хлора в цианурхлориде катализируются кислотами; более электрофильный ион триазиния (XXIX) активнее, чем сам цианурхлорид [80]. Кислотный катализ возможен в водной среде лишь при условии, что нуклеофильный агент не мешает протонированию триазинового кольца. Примером может служить автокатализирующий

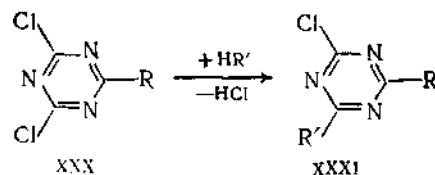
ся гидролиз цианурхлорида. Кислотный катализ, как правило, может быть использован при взаимодействии цианурхлорида со спиртами и ароматическими аминами. Образование ариламинодихлортриазинов протекает тем быстрее, чем меньше количество кислоты расходуется на протонирование амина. В противоположность этому, на ход реакции цианурхлорида с алифатическими аминами в большей степени оказывает влияние нуклеофильный характер амина, поскольку протонирование триазинового кольца, как показал Бэнкс, в присутствии алифатических аминов вряд ли возможно.

С целью предотвращения возможности кислотного катализа при замещении атомов хлора в цианурхлориде на OH [81], OCH<sub>3</sub> или OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> [82] реакцию целесообразно проводить в присутствии акцепторов кислоты, преимущественно NaHCO<sub>3</sub>.



2. В реакциях с аминами при 0°C и ниже цианурхлорид в основном проявляет монофункциональный характер. Однако в реакциях с бифункциональными производными ДАС все же образуются некоторые количества более высокомолекулярных хлортриазиниламиностильбендисульфокислот. Эти продукты обычно не могут быть отделены, и их флуоресценция нередко снижает качество оптических отбеливателей.

3. Монозамещенные 4,6-дихлор-1,3,5-триазины (XXX), полученные при взаимодействии цианурхлорида с аминами, спиртами или фенолами, способны вступать в дальнейшие реакции конденсации за счет второго атома хлора. Эти реакции в меньшей степени подвержены влиянию кислотного катализа. Ход их в значительной степени определяется природой заместителя



Заместители R, являясь донорами электронов, снижают электроакцепторный эффект гетероциклических атомов азота в хлортриазинах XXX, уменьшая тем самым подвижность атомов хлора. По силе электронодонорного эффекта заместители R могут быть расположены в следующий ряд:

OH > (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N > C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH > CH<sub>3</sub>NH > NH<sub>2</sub> > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH > C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O > CH<sub>3</sub>O > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O

Все сказанное справедливо и для 2,4-дизамещенных 6-хлор-1,3,5-триазинов (XXXI). Например, 2,4-диметокси-6-хлор-1,3,5-триазин реагирует с нуклеофильными агентами при умеренной температуре, тогда как для осуществления реакций с участием 2,4-бис-(диметиламино)-6-хлор-1,3,5-триазина требуется температура выше 100°C.

Таким образом, целесообразно избегать первоначального взаимодействия цианурхлорида с ДАС. Для ацилирования предложены такие соединения, как 2-метокси-4,6-дихлор-1,3,5-триазин [83], 2-фениламино-4,6-дихлор-1,3,5-триазин [84], 2-(4-сульфофениламино)-4,6-дихлор-1,3,5-триазин [85] и 2-(диметиламино)-4,6-дихлор-1,3,5-триазин. Реакционная способность этих продуктов уменьшается последовательно от 2-метокси- до 2-(диметиламино)производного. Ни одно из перечисленных соединений не дает даже следов побочных продуктов, образованных за счет взаимодействия двух атомов хлора с ДАС.

Колористические свойства бистриазиниламиностильбенов. В промышленности используется около 50 различных оптических отбеливателей — производных цианурхлорида и ДАС; в табл. IV. 8 представлена лишь очень небольшая часть наиболее важных продуктов. В этой серии флуоресцентных отбеливателей наблюдаются весьма небольшие различия в положении максимумов поглощения (347—352 нм) за счет различных заместителей R и R', поэтому полосы их флуоресценции также почти совпадают (432—442 нм). Значительно большее влияние заместители R и R' оказывают на колористические свойства.

Флуоресцентные отбеливающие агенты рассматриваемой серии, содержащие в качестве заместителей только NH<sub>2</sub>-группы или алкиламиногруппы, дают хорошие результаты при отбеливании бумажной массы, хлопка (при низких температурах) и прядильных растворов регенерированной целлюлозы; они отличаются выдающейся выравнивающей способностью. Наличие фениламиногруппы в качестве заместителя (R' = NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) сообщает оптическим отбеливателям заметное сродство к целлюлозе [86]. Если же при этом R'' представляет собой аминогруппу, алкил- или диалкиламиногруппу, то такие соединения обладают хорошей выравнивающей способностью, растворимостью и сродством к целлюлозе. Они пригодны для использования в качестве оптических отбеливателей в широком температурном интервале и в сочетании с моющими средствами. Особое положение занимают оптические отбеливатели, содержащие четыре фениламиногруппы, например флуоресцентный отбеливающий агент А-А. Они обладают не только сродством к хлопку, но также заметным сродством к полиамидным волокнам из щелочных растворов [87, 88].

Растворимость и устойчивость к кислотам бистриазиниламиностильбеновых флуоресцентных отбеливателей улучшается при введении сульфогрупп в фениламино- или алкиламиногруппы (S-DEA,



табл. IV.8). Получающиеся соединения могут использоваться для отбеливания бумаги и полиамидных волокон из кислого раствора. Более того, оптические отбеливатели, у которых в качестве R'' выступает алкоксигруппа, обладают очень высокой устойчивостью к действию кислот. Вследствие высокой субстантивности и устойчивости к кислотам, оптический отбеливатель А-Ме нашел множество областей применения, например отбеливание полиамидных волокон, бумаги, а также в процессах аппретирования хлопчатобумажных тканей, в частности придания им несминаемости путем пропитки синтетическими смолами.

Устойчивость оптических отбеливателей — производных цианурхлорида и ДАС к перборату, персульфату, гидросульфиту и бисульфиту настолько высока, что при их совместном применении не наблюдается уменьшения флуоресценции. Однако их стабильность при действии гипохлорита и N-хлорциануратов в растворах оказывается весьма посредственной и сильно колеблется для различных представителей, что объясняется чувствительностью NH-групп к агентам, выделяющим хлор.

Динатриевая соль 4,4'-бис(2,4-диморфолино-1,3,5-триазинил-6-амино)стильбен-2,2'-дисульфокислоты, содержащая только одну NH-группу, связанную с триазиновым кольцом, наиболее стабильна.

Самой меньшей устойчивостью обладает соединение А-А, которое содержит две NH-группы и одну NH<sub>2</sub>-группу, связанные с триазиновыми кольцами.

Среднюю устойчивость к действию гипохлорита проявляют оптические отбеливатели, содержащие две или три NH-группы [89].

С другой стороны, устойчивость к действию хлора на субстратах для этих же соединений оценивается как хорошая и умеренная.

### цис-транс-Изомерия производных ДАС

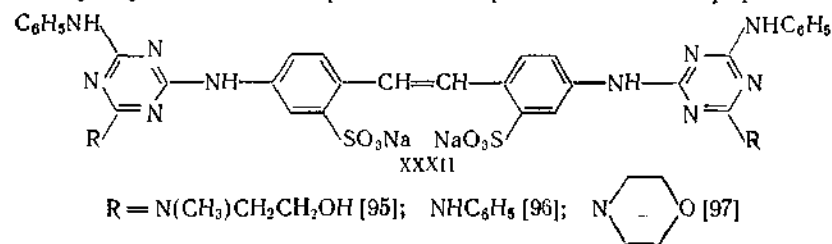
Подобно замещенным этилена производные стильбена обладают цис-транс-изомерией; изомеры могут переходить один в другой под действием коротковолнового излучения [90]. Изомерия флуоресцентных отбеливателей на основе ДАС тщательно изучена, поскольку она оказывает значительное влияние на эффект отбеливания и важна с аналитической точки зрения [91]. Предположение, согласно которому цис-форма оптических отбеливателей — производных ДАС не обладает флуоресценцией [90], подтверждено при помощи снятия УФ-спектров поглощения их разбавленных растворов, подвергнутых действию коротковолнового ультрафиолетового излучения [91, 92]. Интенсивность полосы поглощения при 365 нм, которая, в итоге, определяет эффективность оптического отбеливателя, уменьшается с увеличением времени экспозиции, тогда как коэффициент поглощения при 278 нм возрастает. Семей-

ство кривых имеет три изобестических точки, типичных для транс-изомеров.

Пары цис-транс-изомеров, полученные при облучении стильбеновых производных, могут быть разделены в темноте с помощью хроматографических методов, например на бумаге в системе пиридин — бутанол — буферный раствор (рН 11) 4:1:3 [91, 93]. цис-Изомер можно сделать видимым путем превращения в флуоресцирующую транс-форму при облучении хроматограммы.

транс-Изомеры производных ДАС обладают большей субстантивностью; цис-изомеры более растворимы. Образование цис-изомеров облегчается в сильно разбавленных растворах. По этой причине растворы производных ДАС необходимо защищать от света, содержащего коротковолновое излучение. Более концентрированные растворы устойчивее к действию света благодаря фильтрующему действию поверхностного слоя [94].

Кристаллические формы бистриазиниламино-стильбенов. Флуоресцентные отбеливатели строения XXXII, нашедшие широкое применение в комбинациях с мощными средствами, могут существовать в различных кристаллических формах



Оптические отбеливатели, полученные по традиционным методам при температуре ниже 100 °С, состоят главным образом из нестабильной кристаллической модификации, сообщающей желтый оттенок порошкообразным детергентам. При температуре выше 100 °С в воде в присутствии щелочей или органических оснований в автоклаве образуются термостабильные кристаллические модификации. Они представляют больший практический интерес, поскольку не вызывают изменений оттенка порошкообразных моющих средств.

Кристаллические модификации различаются по своим рентгеновским спектрам [95—98].

### Гетероциклические производные стильбенов

Среди стильбеновых производных, содержащих в 4,4'-положениях в качестве заместителей гетероциклические системы, наибольший интерес представляют соединения, в которых гетероциклический фрагмент включает три атома азота или два атома азота и один атом кислорода. Стильбеновый и гетероциклические

фрагменты молекул оптических отбеливателей этой серии могут быть связаны либо атомами углерода (*C*-производные), либо атомами азота (*N*-производные). Флуоресцентные отбеливатели первой группы образуются из стильбен-4,4'-дикарбоновой кислоты, тогда как при получении соединений второй группы следует исходить из 4,4'-диаминостильбеновых производных. По своим свойствам *N*-замещенные гетероциклические производные больше напоминают арилтриазолильные и стирильные замещенные, поскольку они также не содержат между флуорофорами каких-либо групп или атомов, прерывающих цепь сопряжения. Благодаря длинной системе сопряжения они поглощают в более длинноволновой области, их полосы поглощения достаточно узкие, а положение максимумов поглощения вполне благоприятно (см. соединения типа Тинопада RBS в табл. IV.4).

**C-Производные.** Известные в настоящее время флуоресцентные отбеливающие агенты данной серии не содержат групп, сообщающих им растворимость. Типичными представителями являются оптические отбеливатели А и Б (табл. IV.9). Исходным продуктом для их производства служит стильбен-4,4'-дикарбоновая кислота [19], которая легко образуется из *l*-толуиловой кислоты в серном плаве и выделяется в виде кислой калиевой соли. Она без труда может быть переведена в хлорангидрид (XXXIII) [99].

При взаимодействии хлорангидрида XXXIII с 4 моль бензонитрила в присутствии 2 моль хлорида алюминия при 120—130 °С в инертном неполярном растворителе (*o*-дихлорбензол) [100] с хорошим выходом образуется соединение XXXIV, которое под действием хлорида аммония циклизуется до 4,4'-бис(2,4''-дифенил-1'',3'',5''-триазин-6-ил)стильбена (флуоресцентный отбеливатель А, табл. IV.9) [101]. Альтернативный путь синтеза этого соединения заключается в дегидрировании серой 2,4-дифенил-6-(*n*-толил)-1,3,5-триазина (XXXV), который может быть получен из 4-метоксибензоилхлорида, бензонитрила и хлорида алюминия с последующей циклизацией в присутствии хлорида аммония

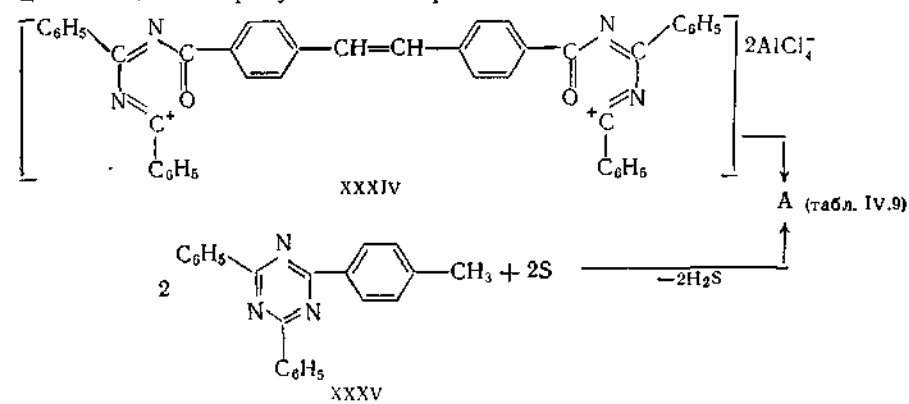
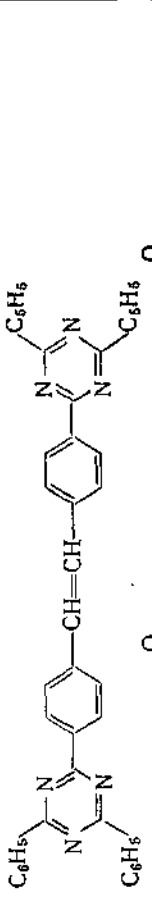
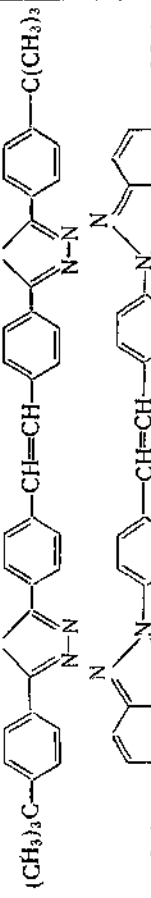
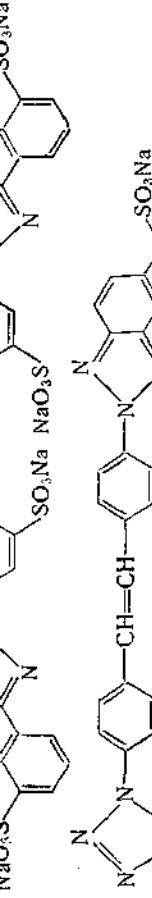
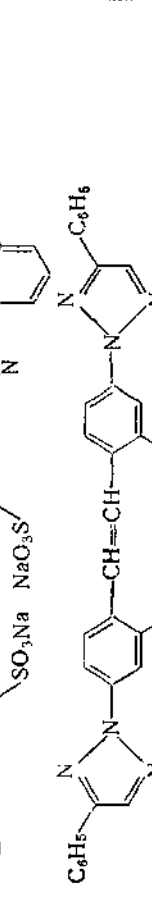

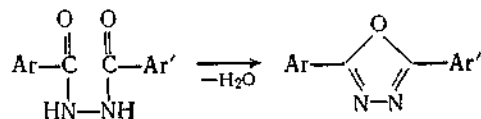


Таблица IV.9

## Гетероциклические производные стильбена

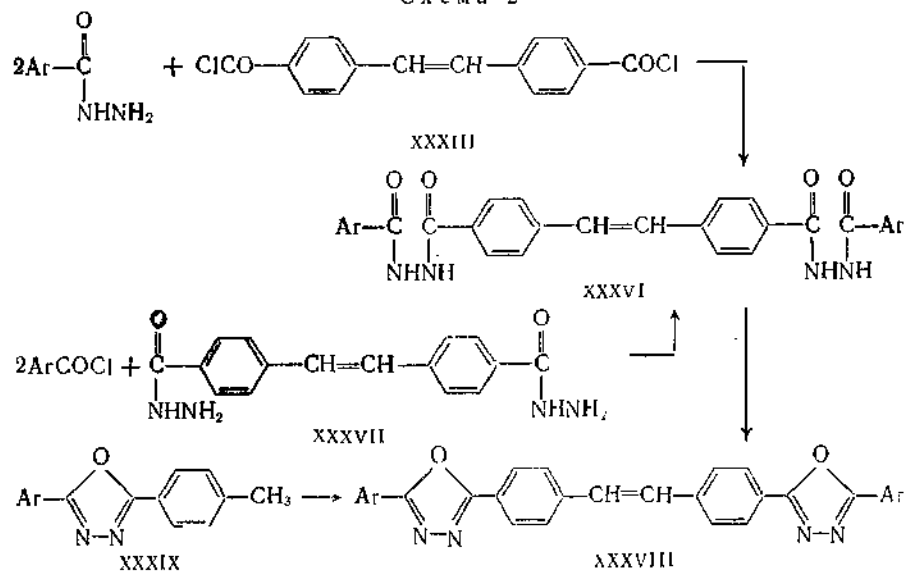
Соединение	Т. пл., °С	Поглощение				Флуоресценция	
		Растворитель	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\epsilon$ , см <sup>-1</sup>	$\lambda_{\text{em}}$ , нм	$\rho$ , см <sup>-1</sup>	
 <p>A.</p>	390	ДМФ	370	27 000	1 850	446	32 402
 <p>Б.</p>	350	ДМФ	363	27 500	1 850	436	22 923
 <p>В.</p>	—	Вода	375	26 600	1 800	451	22 187
 <p>Г.</p>	—	Вода	365	27 300	1 850	439	22 773
 <p>Д.</p>	—	Вода	370	27 000	1 700	439	22 777

Дегидратирование *N, N'*-диацилгидразинов под действием тепла или водоотнимающих средств ( $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , олеум) — известный метод получения 2,5-диарилоксидазолов [102]



Введение в эту реакцию бисдиацилгидридов стильбендикарбоновых кислот (XXXVI) дает ряд флуоресцентных отбеливающих агентов XXXVIII, среди которых особый интерес представляет 4,4'-бис[5-(*n*-*tert*-бутилфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]стильбен (соединение Б, табл. IV. 9) [103], отличающийся высоким сродством к полиэфирам и хорошо эмульгирующийся. Бисдиацилгидридные соединения XXXVI получают при взаимодействии бисгидридов стильбендикарбоновых кислот (XXVII) с хлорангидридами ароматических кислот или из дихлорангидрида XXXIII и ароматических ацилгидразинов в пиридине при 90—95 °С. Еще один из возможных путей синтеза — дегидрирование серой 2-арил-5-(4-метилфенил)-1,3,4-оксадиазольных соединений XXXIX (см. схему 2).

Схема 2



Благодаря высоким температурам плавления оптический отбеливатель А и его алкильные, алкоксильные и хлорпроизводные, которые могут быть получены из соответствующих замещенных бензонитрилов, а также оптический отбеливатель Б пригодны для отбеливания полиэфирных, полнамидных и полипропиленовых прядильных расплавов.

**N-Производные.** Для получения устойчивого к хлору субстантивного оптического отбеливателя — Бланкофора G (FBy) (CI Флуоресцентный отбеливающий агент 40; соединение В, табл. IV. 9) используется ДАС. Исходный продукт диазотируют, сочетают с 2-нафтиламин-5-сульфокислотой и циклизуют образовавшийся *o*-аминоазокраситель [104]. В высоких концентрациях Бланкофор G дает зелено-синюю флуоресценцию, максимум которой, согласно расчетам, находится при 450 нм. Синей флуоресценцией обладают лишь 1,2,3-триазольные производные ДАС. Наиболее типичными примерами являются оптические отбеливатели Г и Д (см. схему 3). В случае соединения Г схема включает в себя диазотирование 4-нитро-4'-аминостильбен-2,2'-дисульфокислоты (XL), реакцию соли диазония с амидом ароматической сульфокислоты [107] и обработку образовавшегося азида (XLI) ацетиленом [108]. Взаимодействие ацетилена с азидом проходит однозначно и с достаточной скоростью в водном диметилформамиде; окончание реакции можно проконтролировать с помощью ИК-спектра (максимум поглощения азидной группы,  $\nu = 2130 \text{ см}^{-1}$ ). Амин XLII, образующийся при восстановлении соединения XLII, после диазотирования, сочетания с 2-нафтиламин-5-сульфокислотой и циклизации дает оптический отбеливатель Г [35].

1,2,3-Триазол-2-илпроизводные (XLVIII) могут быть получены циклизацией глиоксалиминоарилгидразинов XLVII [109] или дегидратированием  $\alpha$ -гидроксиминоарилгидразинов (XLIX). Выбор метода зависит от доступности XLVII или XLIX. Отбеливатель Д синтезируют дегидратированием  $\alpha$ -гидроксиминогидразона XLVI, получающегося из 4,4'-дигидразиностильбен-2,2'-дисульфокислоты (XLV) и оксиминоацетофенона. В качестве дегидратирующего агента используют уксусный ангидрид в присутствии небольшого количества диметилформамида

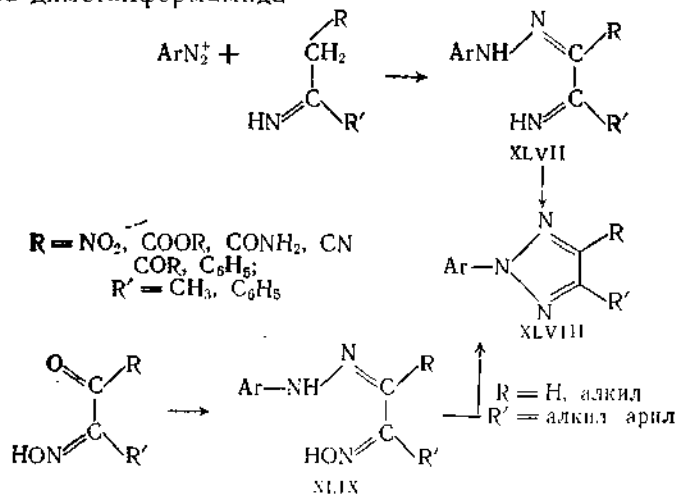
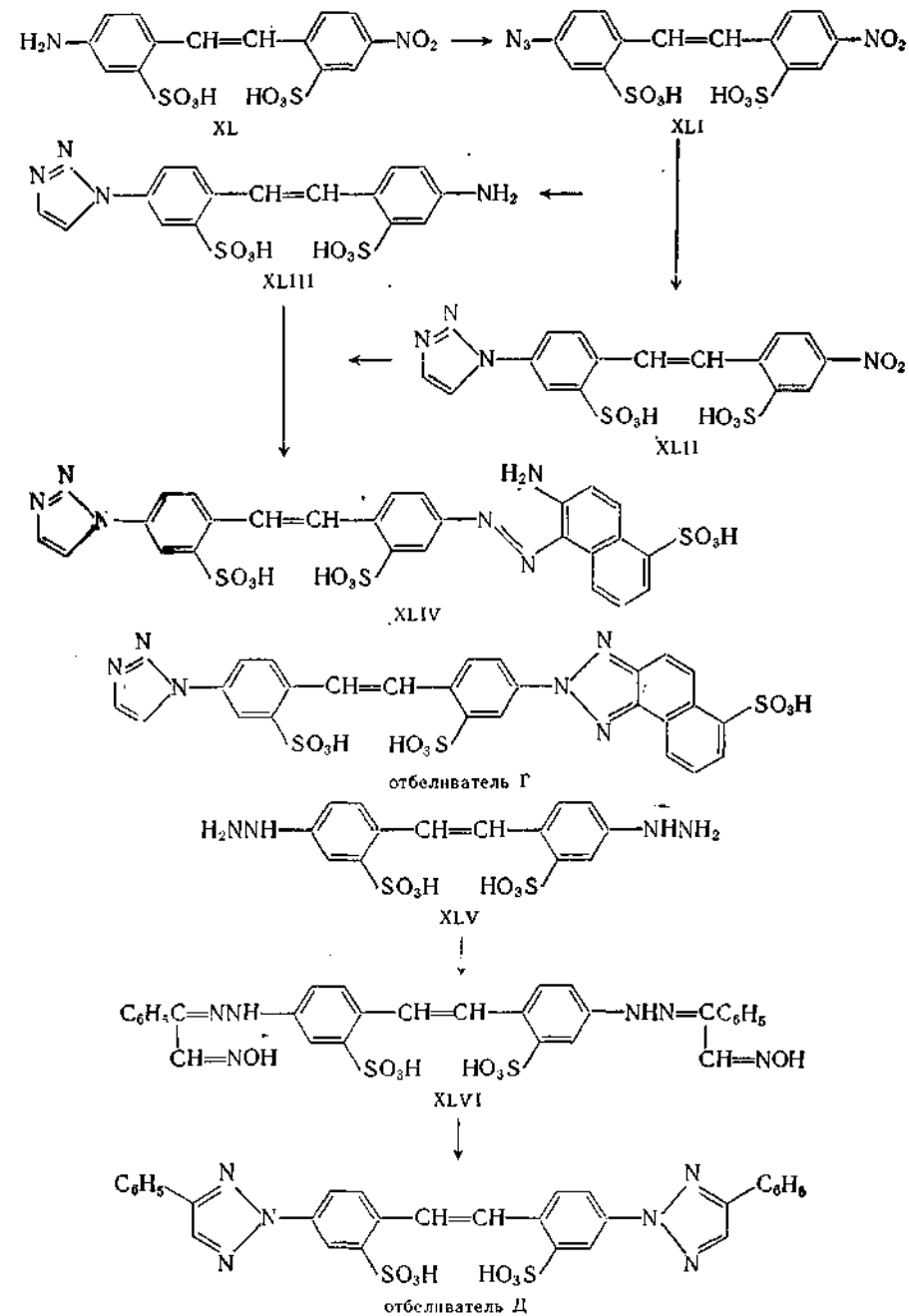


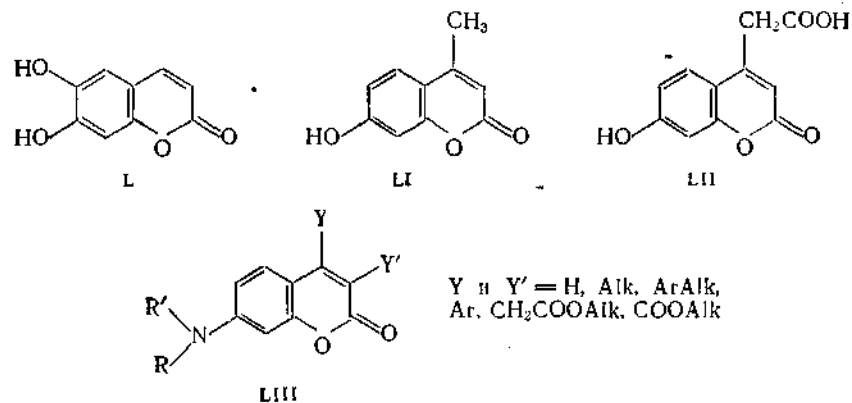
Схема 3



Подобно Тинопалам RBS и GS, соединения В, Г и Д представляют собой устойчивые к хлору оптические отбеливатели для хлопка и полиамидов (из кислых растворов).

### ПРОИЗВОДНЫЕ КУМАРИНА

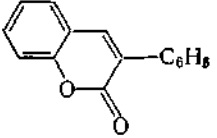
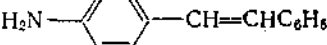
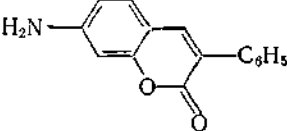
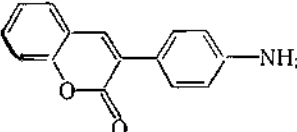
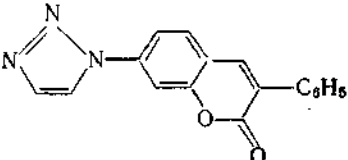
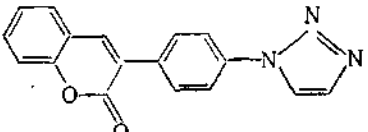
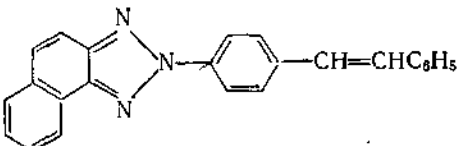
В 1911 г. Копп и Иозеф [110] описали УФ-светофильтры, содержащие кумариновые производные, в которых полоса поглощения кумарина при 311 нм была сдвинута в более длинноволновую область за счет присутствия одной или двух ауксохромных групп в 3- и 7-положениях. В качестве примеров можно привести эскулетин (L), дафнетин и метилумбеллиферон (7-гидрокси-4-метилкумарин) (LI), которые характеризуются длинноволновой полосой поглощения при 322 нм [111]. Крайс [112], изучая обладающий флуоресценцией эскулин — гликозид эскулетина, предложил использовать бесцветные флуоресцентные вещества для оптического отбеливания. Кроме эскулина отбеливающий эффект обнаружен у 7-гидрокси-4-метилкумарина (LI) [113] и 7-гидрокси-4-карбоксиметилкумарина (LII), выпускаемых под названиями Ультралин и Ультрацелл соответственно [114]



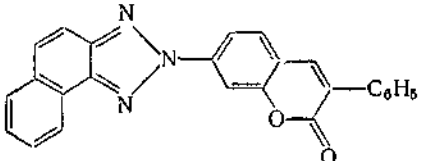
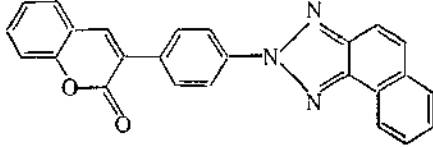
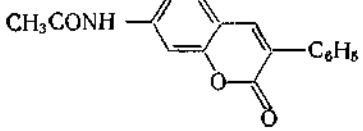
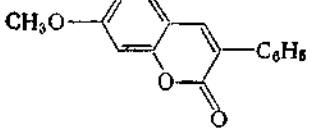
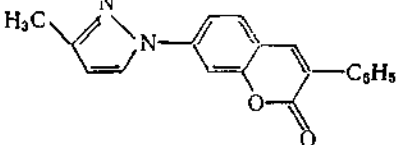
Обработка субстратов несубстантивным гидроксикумарином должна проводиться лишь из щелочной ванны в присутствии крахмала [115]. Водорастворимые производные 7-аминокумарина (LIII) [116—118] дают хороший оптический эффект на шерсти и синтетических волокнах. Оптическими отбеливателями с сильным флуоресцентным эффектом и ценными колористическими свойствами являются производные 7-гидрокси- и 7-аминокумаринов, содержащие фенильный или *N*-гетероциклические радикалы в положении 3. Исходными продуктами для их получения служат 3-фенилкумариновые производные LIV и 3-*N*-гетероциклические производные кумарина LV. По своему строению производные 3-фенилкумарина

Таблица IV. 10

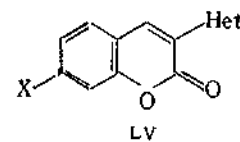
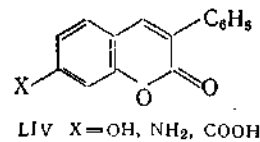
## УФ-поглощение 3-фенилкумаринов

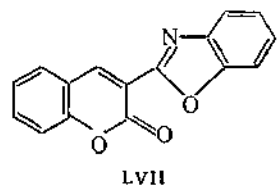
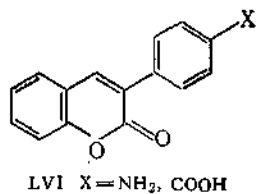
Соединение	$\lambda$ , нм	$\rho$ , см <sup>-1</sup>	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	<i>H</i>
<chem>C6H5CH=CHC6H5</chem>	298 310,5 324	33 550 28 900 30 900	2,82 2,89 1,81	— — —
	325	30 800	1,47	—
	356,5	28 050	2,20	2 450
	380	26 300	2,20	1 750
	375	26 650	1,47	2 350
	338	29 600	2,78	1 950
	328	30 450	2,05	2 300
	367	27 100	—	1 750

Продолжение

Соединение	$\lambda$ , нм	$\rho$ , см <sup>-1</sup>	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	<i>H</i>
	374	26 700	5,25	1 650
	360	27 750	4,87	1 600
	350	28 550	2,70	1 900
	343	29 200	2,22	2 000
	351	28 500	3,23	1 950

подобны стильбеновым производным. Также, как и в стильбеновом ряду, ценные флуоресцентные отбеливатели обнаружены среди *N*- и *C*-азольных производных кумарина. Петрович [119] исследовал квантовые выходы флуоресценции 14 кумариновых производных с максимумами излучения при 400—500 нм и установил, что наибольший интерес представляют производные 3-фенил-7-аминокумарина. Табл. IV. 10 иллюстрирует влияние заместителей на УФ-поглощение 3-фенилкумарина



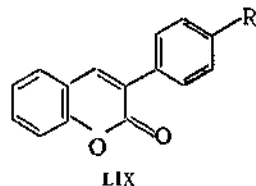
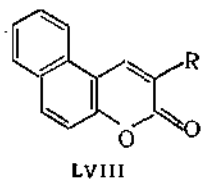


Введение в 3-положение кумарина остатка бензоксазола, являющегося сильным флуорофором, приводит к получению 3-бензоксазол-2-илкумарина (LVII) [120] — хорошего флуоресцентного отбеливателя для полиакрилонитрильных и полиэфирных волокон. Введение ауксохромной аминогруппы сдвигает полосу поглощения в видимую часть спектра; бензоксазолы, полученные из 7-диэтиламинокумарин-3-карбоновой кислоты, представляют собой желтовато-зеленые флуоресцентные красители [121].

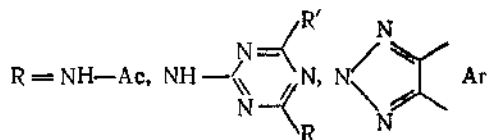
### 3-Замещенные кумарины

Из производных кумарина, не содержащих заместителей в 7-положении, технический интерес представляют лишь два типа оптических отбеливателей — LVIII и LIX.

**Производные 5,6-бензокумарин-3-карбоновой кислоты.** Этиловый эфир 5,6-бензокумарин-3-карбоновой кислоты (LVIII; R = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) [122] получают конденсацией 2-гидрокси-1-нафталдегида с малоновым эфиром в присутствии пиперидина [123] или морфолина [124] в качестве катализатора. Продукт дает флуоресцентный эффект со средними колористическими свойствами на полиэфирах, полиуретане, полиакрилонитриле, эфирах целлюлозы, а также на полнамидах. Из других производных 5,6-бензокумарин-3-карбоновой кислоты [125] заслуживают внимания амиды\* [126]



R = COOAlk, CONHAlk, CN, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,



\* Способ получения 3-фенил-5,6-бензокумарина и его применение см. Петрович П. И., Емельянов А. Г. Авт. свид. СССР 186501 (1966); Емельянов А. Г., Петрович П. И. Авт. свид. СССР 201594 (1967). — Прим. ред.

**3-Фенилкумарины.** 3-(4-Аминофенил)кумарин (LIX; R = NH<sub>2</sub>) [127] был впервые предложен [128] в качестве исходного продукта для получения флуоресцентных отбеливающих агентов. Производное 3-фенилкумарина, образующееся при конденсации салицилового альдегида с 4-нитробензилцианидом и последующем восстановлении нитрогруппы, также представляет определенный интерес для промышленности.

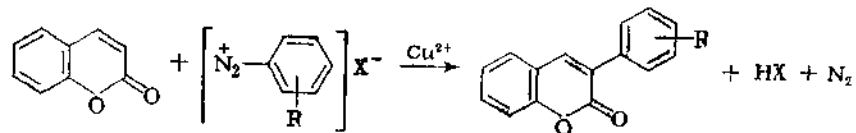
Вследствие фармакологической ценности производных кумарина реакции образования 3-фенилкумаринов давно стали объектом исследований. Поскольку оптические отбеливатели, производные 7-замещенных 3-фенилкумаринов, также представляют практический интерес, ниже будут рассмотрены методы получения 3-фенилкумаринов.

1. Конденсация салицилового альдегида с бензилцианидом с отщеплением воды проходит при нагревании до 200 °С [129] в присутствии едкого натра [130] или пиперидина [131, 132] (реакция Кневенагеля). В результате образуется не 2-гидрокси- $\alpha$ -фенилцианидонитрил (LX) [133], а его циклический таутомер — 3-фенилкумаринимин (LXI), который при обработке соляной кислотой превращается в 3-фенилкумарин (LXIII). При действии метанольного раствора соляной кислоты может быть выделен промежуточный ацеталь LXII [134].

Более гладко протекает реакция конденсации 2-метоксibenзальдегида с бензилцианидом с последующей циклизацией образующегося нитрила LXV путем кратковременного нагревания с пиридином [135] (схема 4).

2. Перкин [136] получил 3-фенилкумарин, нагревая салициловый альдегид с фенилуксусной кислотой в уксусном ангидриде в присутствии ацетата натрия. Использование в этой реакции фенилацетата натрия приводит к увеличению выхода [137, 138]. Из салицилового альдегида и 4-нитрофенилуксусной кислоты в присутствии триэтиламина или трипропиламина образуется 3-(4-нитрофенил)кумарин с 78% выходом [139].

3. Кроме рассмотренных методов синтеза 3-фенилкумаринов [140] представляет интерес реакция Меервейна — арилирование  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных альдегидов, кетонов и карбоновых кислот арилдиазониевыми соединениями в присутствии солей меди. Выход производных 3-фенилкумарина зависит от природы заместителя в арилдиазонии. Он увеличивается в соответствии со следующим рядом заместителей: 2-NO<sub>2</sub> (11%) < H (18%) < CH<sub>3</sub>CONH (26%) < OCH<sub>3</sub> (35%) < SO<sub>3</sub>H (43%) < 4-Cl (46%) < 4-NO<sub>2</sub> (50%) < 4-COOH (52%) [141]

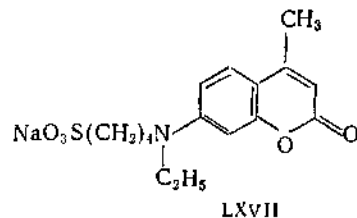
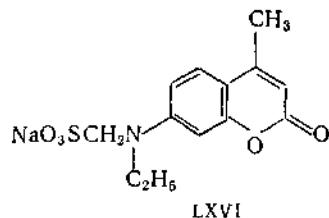




Большой интерес представляют описанные ниже оптические отбеливатели на основе изомеров 3-фенилкумарина с заместителями в 7-положении.

### 7-Аминокумарины

**4-Алкил-7-аминокумарины.** Кумарины с амино- или алкиламиногруппами в 7-положении отличаются сильной флуоресценцией в растворах. Фирмы Сiba и Sandoz выпускают 7-амино- и 7-алкиламино-4-метилкумарины, их водорастворимые соли (табл. IV. 12), а также производные, полученные при их взаимодействии с альдегидами и бисульфитом натрия (LXVI) [148], с хлоруксусной или серной кислотами для придания им водорастворимости. Флуоресцентный отбеливающий агент LXVII, образующийся в результате реакции 7-этиламино-4-метилкумарина с бутансульфоном, рекомендован [149] для оптического отбеливания шерсти



Для получения 7-аминокумариновых и 7-гидроксикумариновых производных применяется реакция Пехмана [150] — конденсация фенолов с эфирами или нитрилами β-кетокислот в присутствии HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, POCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> или SnCl<sub>4</sub>. При использовании *m*-алкиламинофенолов и резорцина процесс протекает так легко, что в качестве катализаторов можно с успехом применять ионообменные смолы.

Из *m*-аминофенола и ацетоуксусного эфира при реакции Пехмана [152] 7-амино-4-метилкумарин образуется с низким выходом вместе с 7-гидрокси-4-метилкарбостиролом [157]. Однако 7-амино-4-метилкумарин может быть получен с хорошим выходом из *m*-гидроксибензилэтилкарбамата [158].

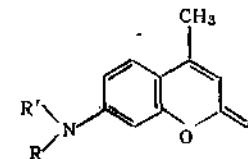
7-Алкиламино-4-метилкумарины образуются при использовании ацетоуксусного эфира и хлорида цинка в спирте [159]. Важный промышленный продукт — 7-диэтиламино-4-метилкумарин получают нагреванием при 102—108 °С в течение 8—12 ч *m*-диэтиламинофенола (стабилизированного SnCl<sub>2</sub>) с избытком ацетоуксусного эфира в присутствии хлорида цинка.

7-Алкиламино-4-метилкумарины дают хорошие результаты при оптическом отбеливании из нейтральных и кислых ванн текстиль-

ных материалов, преимущественно ацетата целлюлозы и найлона, а также в сочетании с органическими растворителями [160] при химической чистке. В соответствии с их применением выпускные формы 7-алкиламино-4-метилкумаринов содержат кислоты или поверхностно-активные вещества. Из кислот чаще других используются твердые водорастворимые неорганические кислоты или кислые соли, например гидросульфат натрия [161]; органические кислоты, например шавелевая, малеиновая, фумаровая, иногда в сочетании с диспергаторами [162]; твердые водорастворимые сульфокислоты, например нафталин-1,5-дисульфокислота [163]; бензилфосфоновая кислота [164]. В качестве поверхностно-активных веществ применяют ионные соединения: мыла, олеилсульфонаты, продукты конденсации нафталинсульфокислот с формальдегидом [165], изобутилфеноксипентагидроксисульфат [166], сернокислые эфиры высших спиртов [167], а также неионные агенты: оксиалкилированные жирные амины и изооктилфеноксидека(пента)этоксигэтанол [166]. Кроме того, 7-алкиламино-4-метилкумарины выпускаются в смесях со скипидаром, аппретами, эмульгаторами (полиэтиленлаурат) [168, 169] или с формальдегидом и мочевиной [170]. Хотя прочностные свойства алкиламино-4-метилкумариновых производных не удовлетворяют самым высоким требованиям, они еще прочно удерживают свои позиции в качестве оптических отбеливающих агентов [171]. Для них характерен высокий квантовый выход флуоресценции, они удобны в применении и дают высокую степень белизны.

Таблица IV. 12

7-Амино-4-метилкумарины

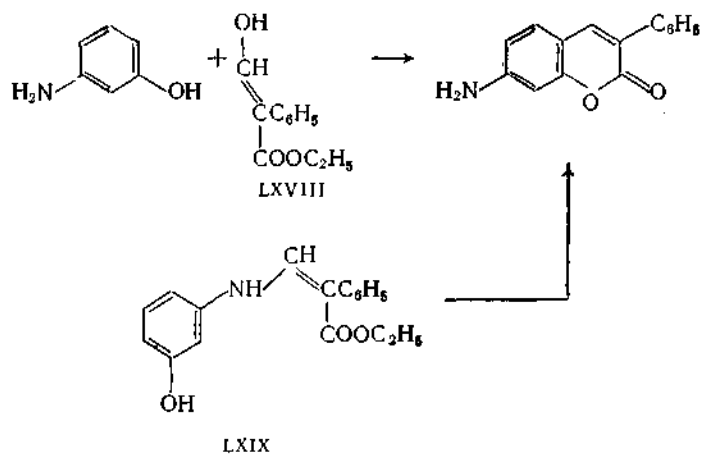


R	R'	Т. пл., °С	Литература
H	H	—	[151]
CH <sub>3</sub>	H	123	[152]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	145	[153]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	151	[154]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73	[155, 156]

**3-Фенил-7-аминокумарины.** Производные 3-фенил-7-аминокумарина — наиболее ценные оптические отбеливатели кумаринового ряда. Они могут быть получены по реакции Пехмана



с использованием в качестве  $\beta$ -кетокрбиновой кислоты производных этилового эфира 3-гидрокси-2-фенилакриловой кислоты или производных 3-гидрокси-2-фенилакрилонитрила (например, LXVIII) [172]



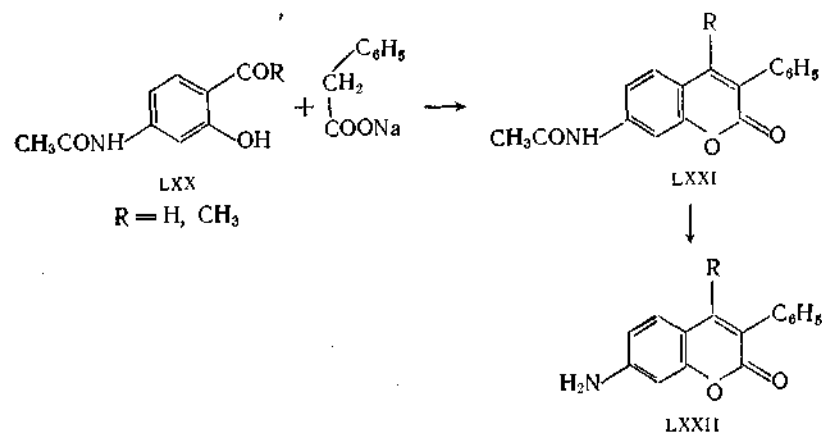
Реакция с *m*-аминофенолом протекает с 50% выходом в инертном растворителе (нитробензол) в присутствии катализаторов Льюиса ( $\text{AlCl}_3$  или  $\text{BF}_3$ ) при 100—130 °С. При этом нет необходимости защищать аминогруппу *m*-аминофенола. Этиловый эфир 3-(3-гидроксифениламино)-2-фенилакриловой кислоты (LXIX), образующийся с 80% выходом из *m*-аминофенола и этилового эфира 3-гидрокси-2-фенилакриловой кислоты в кипящем толуоле, может быть превращен в 3-фенил-7-аминокумарин [173] без использования катализаторов Льюиса и без растворителя в присутствии ароматических аминов (анилина, *m*-аминофенола, нитроанилина, анидина) при 150—200 °С. Выход не превышает 60%.

Реакции Кневенатгеля, Перкина и Меервейна также пригодны для получения 3-фенил-7-аминокумаринов. При выборе метода синтеза руководствуются прежде всего доступностью исходных продуктов.

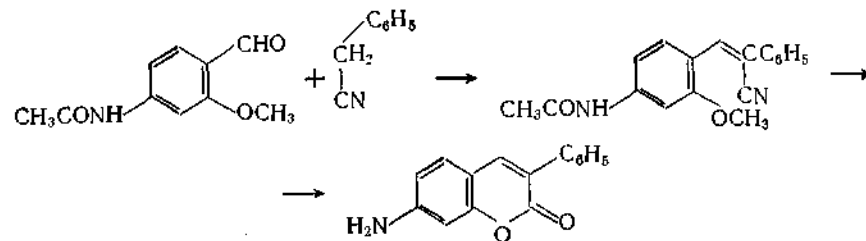
В реакцию Меервейна могут быть введены 7-диалкиламино-4-метилкумарины [174] и 7-нитрокумарины [175], однако 7-диалкиламино-3-фенилкумарины имеют слишком зеленоватый оттенок, а 7-нитрокумарин малодоступен.

Реакция Перкина с успехом используется для получения 7-ацетиламино-3-фенилкумарина (LXXI) и 7-амино-3-фенилкумарина (LXXII). Исходными продуктами являются фенилацетат натрия и

ароматические карбонильные соединения (LXX), содержащие гидроксильную группу в положении 2 и ацетиламиногруппу в положении 4 [176]

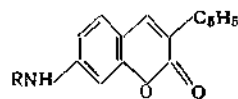


Реакция облегчается при замене 2-гидрокси-4-ацетиламинобензальдегида (LXX;  $\text{R} = \text{H}$ ) его анилом [177]. Использование реакции конденсации 2-метокси-4-ацетиламинобензальдегида с бензилцианидом [178] позволяет повысить выход 7-амино-3-фенилкумарина до 75—90% [179]



Как и в случае 3-(4-аминофенил)кумаринов, наиболее ценные оптические отбеливатели получены из *N*-ацильных производных 3-фенил-7-аминокумарина, главным образом из *N*-триазинильных соединений (табл. IV. 13).

Таблица IV. 13

*N*-Ацильные производные 3-фенил-7-аминокумарина

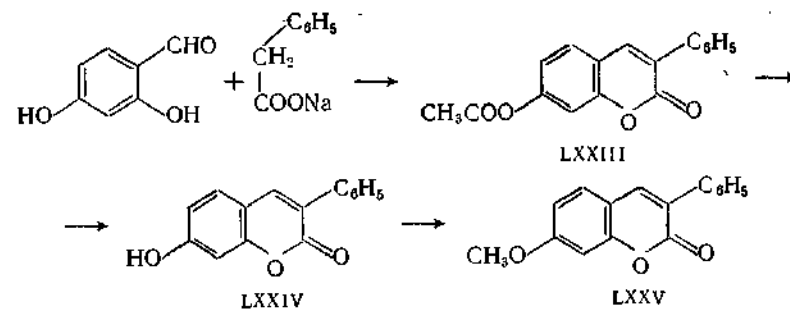
R	Т. пл., °С	Применение	Литература
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO—	260	Найлон, ацетатный шелк	[179]
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCO—	218—219	Шерсть найлон. ацетатный шелк	[179]
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCO—   CH <sub>3</sub>	163—167	Фотографические пленки	[180]
	199—200	Винильные полимеры (поливинилхлорид)	[181]
	220—221	Полиакрилонитрил, ацетат целлюлозы, шерсть, полиамиды	[181]
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH— 	221	Полиэферы, пластмассы	[182]

## 7-Гидрокси- и 7-алкоксикумарины

**7-Гидроксикумарины.** Производные 7-гидроксикумарина, содержащие заместители в 4- или 3-положениях, легко получают по реакции Пехмана из резорцина и эфиров β-кетокрбонновых кислот в присутствии концентрированной серной кислоты [113]. Несмотря на умеренные прочностные свойства, 7-гидрокси-4-метилкумарин [183] и его 3-бензильное производное [184] продолжают использоваться в качестве флуоресцентных отбеливателей (Бланкан, Драголюкс).

**7-Гидрокси- и 7-алкокси-3-Фенилкумарины.** С помощью модифицированного варианта реакции Перкина из резорцинового альдегида и фенилуксусной кислоты [185] образуется 7-ацетокси-

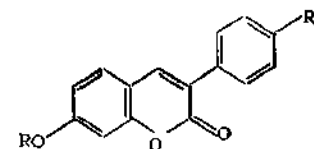
3-фенилкумарин (LXXIII). Омыление продукта дает 7-гидрокси-3-фенилкумарин (LXXIV), который легко метилируется до 7-метоксипроизводного (LXXV). По сравнению с 7-гидрокси-3-метилкумарином соединение LXXV обладает повышенной прочностью и высоким флуоресцентным эффектом отбеливания [186]. Свойства оптических отбеливателей этой группы приведены в табл. IV. 14



**7-Алкокси-3-гетерилкумарины.** *N*-гетерилуксусные кислоты и их нитрилы при взаимодействии с 2-гидрокси-4-метоксибензальдегидом (LXXVI) образуют с хорошим выходом 3-*N*-гетерил-7-метоксикумариновые производные [187]. Обычно используются гетероциклы, содержащие два или три атома азота, например 1,2,3-триазол-1-илацетонитрил (LXXVII), 1,2,4-триазол-1-илуксусная кислота.

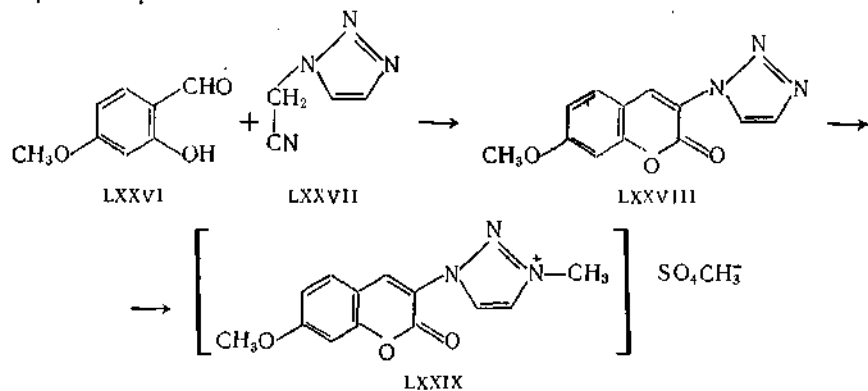
Таблица IV. 14

## 7-Гидрокси- и 7-алкокси-3-Фенилкумарины



R	R'	Т. пл., °С	Применение	Литература
H	H	206—208	Ацетат целлюлозы	[185, 186]
CH <sub>3</sub> CO	H	182—184	Полиамиды	[185, 186]
CH <sub>3</sub>	H	125—126	Полиакрилонитрил	[185]
CH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	233—234	Полиэферы	[186]
CH <sub>3</sub>	Cl	184—185	Ацетат целлюлозы	[186]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	146—147	Полиакрилонитрил	[186]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	164—165	Полиэферы	[185, 186]

7-Алкокси-3-*N*-гетерилкумарины легко алкилируются по азоту при обработке, например, диметилсульфатом. Так, из 3-(1,2,3-триазол-1-ил)-7-метоксикумарина (LXXVIII) образуется соль LXXIX, представляющая собой хороший оптический отбеливатель для полиакрилонитрильных волокон

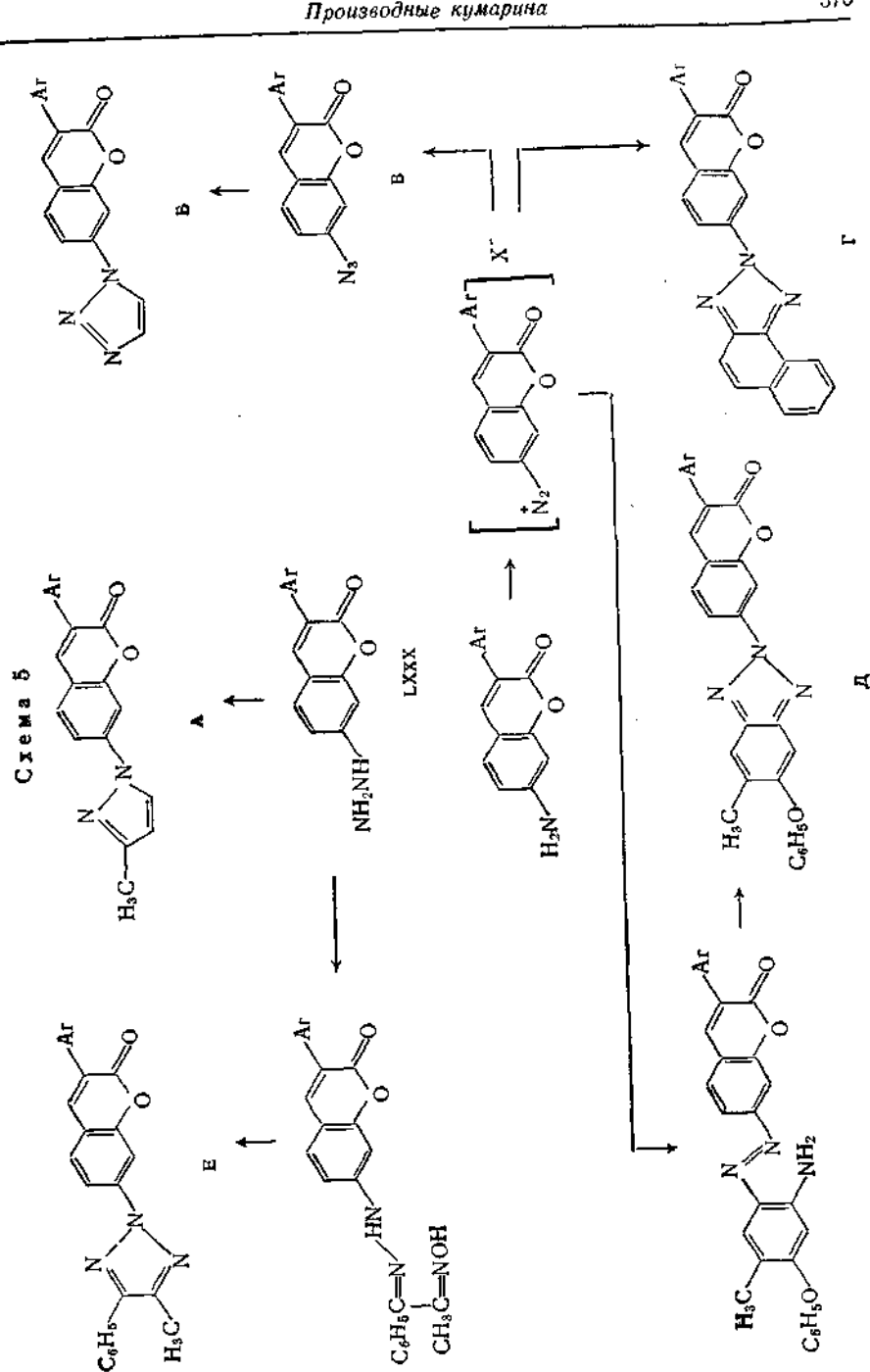


### 7-*N*-Гетерилкумарины

Производные 7-амино-3-фенил- и 7-амино-3-*N*-гетерилкумаринов, содержащих пятичленные гетероциклы с двумя или тремя атомами азота, представляют несомненный практический интерес. Методы их получения из 7-аминокумаринов не отличаются от используемых для производства гетероциклических производных стильбена из аминостильбенов.

В качестве исходного продукта для промышленного получения флуоресцентных отбеливателей от А до Е (табл. IV. 15) обычно используется 7-амино-3-фенилкумарин. Первой стадией процесса является диазотирование солянокислой соли амина, суспендированной в ледяной уксусной кислоте или растворенной в серной кислоте. Получившиеся суспензия или раствор 3-фенилкумарин-7-илдiazониевой соли могут быть непосредственно использованы для сочетания с 2-нафтиламин-1-сульфокислотой или с 4-амино-2-бутокситолуолом. Циклизация *o*-аминоазокрасителей с образованием оптических отбеливателей Г и Д проводится в присутствии ацетата меди в пиридине при 75 °С (схема 5).

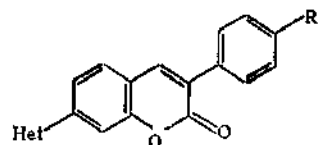
С целью получения 3-фенил-7-гидразинокумарина (LXXX) хлорид 3-фенилкумарин-7-илдiazония, полученный в воде, восстанавливают сульфитом натрия. Соединение LXXX взаимодействует с 1,3-дикетонами по реакции Кнорра [194] с образованием 3-фенил-7-пиразолилкумаринов (оптический отбеливатель А); реакция с диметилацеталем β-кетобутиральдегида протекает в нейтральном растворе. В результате реакции LXXX с α-оксиминопропиофеноном с последующим циклодегидратированием в уксусном ангидриде и пиридине образуется флуоресцентный отбеливающий агент Е.



Количественно протекает реакция соли 3-фенилкумарин-7-илдiazония с азидом натрия. Образовавшийся 3-фенил-7-азидокумарин взаимодействует с ацетиленом, в диметилформамиде при атмосферном давлении. При этом с количественным выходом получается 3-фенил-7-триазолилкумарин (оптический отбеливатель Б).

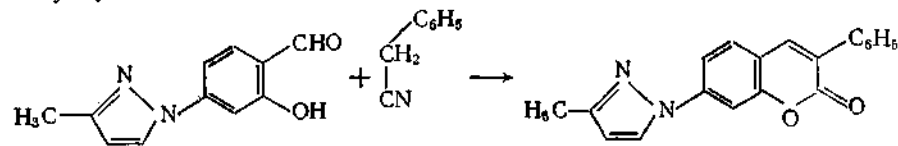
7-N-Гетерилкумарины

Таблица IV. 15



Het	R	Т. пл., °C	Применение	Литература
A.	H	216—217	Полиэфирные волокна, ацетилцеллюлоза, нейлон 66, перлон, нейлон 6	[188]
B.	H	143—146	Полиэфирные волокна	[189]
B.	CH <sub>3</sub>	252—253	Полиакрилонитрильные волокна	[189]
Г.	H	250	Полиэфирные волокна (терилен, дакрон) в присутствии носителей, пластические массы и прядильные композиции	[190]
Д.	H	188—190	Устойчивый к миграции оптический отбеливатель для поливинилхлорида	[191]
Е.	H	162	Полиэфирные волокна, пластмассы, полиэфирные прядильные композиции	[192, 193]

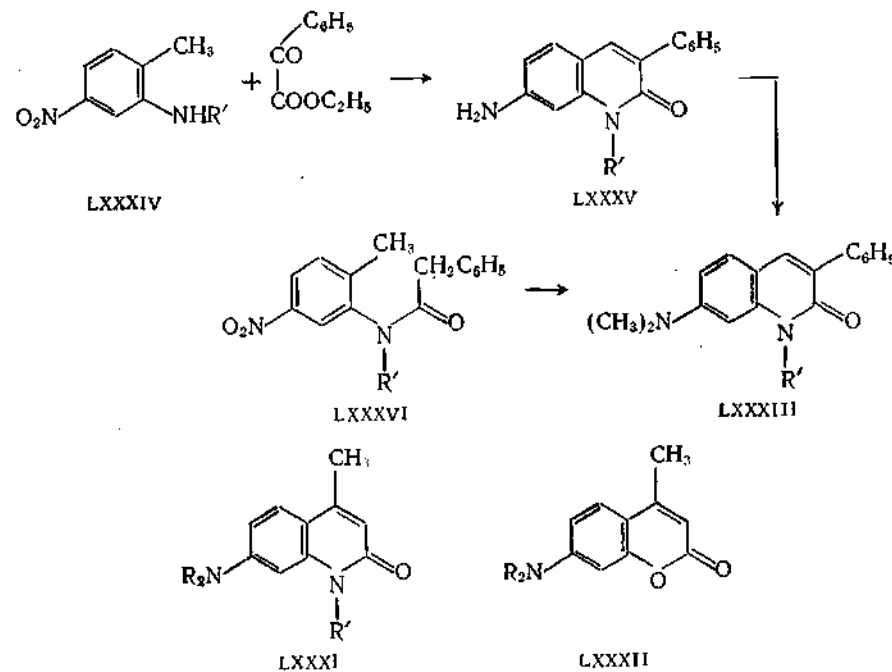
Возможны также синтезы 7-пиразолил- и 7-триазолил-3-фенилкумариннов из 4-пиразолил-2-гидроксибензальдегида [195] и 4-триазол-1-ил-2-гидроксибензальдегида [196] и бензилцианида или фенилуксусной кислоты



ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОСТИРИЛА

Производные 7-аминокарбостирила с алкилированным циклическим атомом азота представляют собой изологи 7-аминокумариннов. Замещение кислородного атома в кумарине на N-алкильную группу приводит к заметному гипсохромному сдвигу УФ-поглощения.

Схема 6



Хотя 7-аминокарбостирил (LXXXI; R = R' = H) как оптический отбеливатель обладает некоторыми преимуществами перед 7-гидро-

кси-4-метилкумарином [197], его флуоресценция слабее и сдвинута в длинноволновую область по сравнению с 7-аминокумаринами (LXXXII). *N*-Замещенные производные LXXXI ( $R, R' \neq H$ ) также менее пригодны для флуоресцентного отбеливания. Производные 3-фенил-7-диметиламинокарбостирила (LXXXIII) отличаются от 7-диалкиламино-3-фенилкумаринов более синей флуоресценцией; соединения LXXXIII представляют собой эффективные оптические отбеливающие агенты для шерсти, синтетических полиамидов, ацетилцеллюлозы и поливинилхлорида [197]. Они обладают высоким сродством к полиамамидам из щелочных моющих растворов.

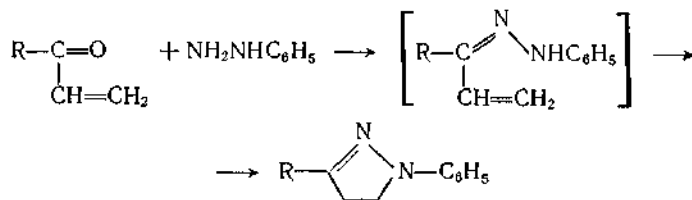
Наилучший метод получения карбостирильных соединений заключается в конденсации 4-нитро-2-алкиламинотолуола (LXXXIV) с этиловым эфиром фенилглиоксиловой кислоты в присутствии пиперидина, восстановлении образующегося нитропроизводного и метиллировании 3-фенил-7-аминокарбостирила (LXXXV).

Восстановление 2-(*N*-фенилацетил-*N*-алкиламино)-4-нитротолуолов с помощью полисульфидов натрия в водном спирте также приводит к получению соединений LXXXIII [198] (схема 6).

### ПРОИЗВОДНЫЕ 1,3-ДИФЕНИЛПИРАЗОЛИНА

Кнорр [199] впервые получил пиразолины (дигидропиразолы) восстановлением натрия в спирте пиразолов, образованных из 1,3-дикарбонильных соединений и гидразинов. Растворы некоторых пиразолинов обладают синей флуоресценцией. Наиболее ярко выраженный флуорофор — 1,3-дифенил- $\Delta^2$ -пиразолин.

Удобный метод получения пиразолинов состоит в реакции  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений с фенилгидразином [200]. При этом присутствие или отсутствие уксусной кислоты в реакционной смеси не имеет значения

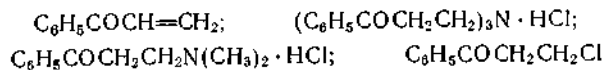


Стабильность промежуточного гидронона зависит от активности  $\text{CH}=\text{CH}_2$ -группы, т. е. от природы заместителя R, и возрастает в следующем порядке [201]:  $\text{R} = \text{CH}_3 < (\text{CH}_3)_2\text{CH} < (\text{CH}_3)_3\text{C} < \text{C}_6\text{H}_5 < \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ .

Фенилгидразон дибензилиденацетона можно выделить и далее циклизовать при нагревании в ледяной уксусной кислоте. Интенсивную синюю флуоресценцию Кнорр наблюдал лишь в случае 1,3-дифенил- $\Delta^2$ -пиразолинов [202]; 1-фенил-3-алкил- $\Delta^2$ -пиразолины не флуоресцируют [203]. Флуоресценция 1,5-дифенил-3-метил- $\Delta^2$ -пи-

разолина настолько слаба, что ее максимум при 358 нм не может быть измерен.

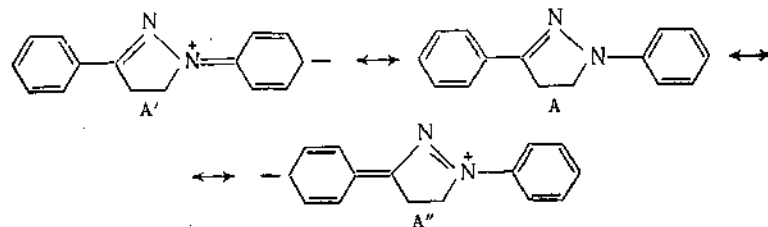
Для получения 1,3-дифенил- $\Delta^2$ -пиразолинов [204], ценных оптических отбеливателей, используется почти исключительно метод Фишера — Кневенегеля. Вследствие неустойчивости винилкетонот [205] более подходящими реагентами являются гидроклориды трис ( $\beta$ -бензоилэтил) амина [206] и  $\beta$ -бензоилэтилдиметиламина [207] (основание Манниха из ацетофенона, формальдегида и метиламина) и  $\beta$ -хлорпропиофенон [208]:



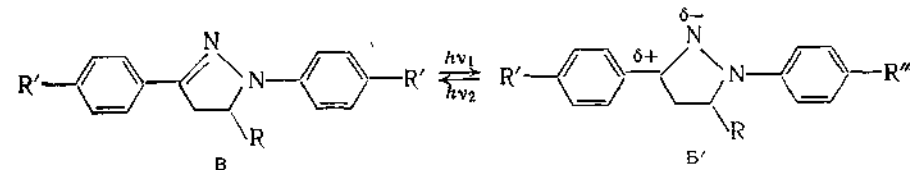
Используемый в производстве 1,3-5-трифенил- $\Delta^2$ -пиразолина бензилиденацетофенон является стабильным винилкетонот.

В рассмотренных ранее флуорофорных системах — стильбенах, стирилстильбенах и 3-фенилкумарилах — поглощение в области 350—400 нм осуществляется благодаря наличию системы сопряжения [209]. 1,3-Дифенил- $\Delta^2$ -пиразолины не обладают в основном состоянии единой цепью сопряженных двойных связей. Исследования спинтлляционной способности этих соединений [210] позволили, тем не менее, построить теоретическую модель, объясняющую связь между строением пиразолиновой молекулы и УФ-поглощением.

Так, не исключена возможность [211] резонанса с участием структур A' и A''



Сандлер и Тсоу [212] описали возбужденное состояние молекулы 1,3-дифенил- $\Delta^2$ -пиразолина (B) с помощью формулы B'

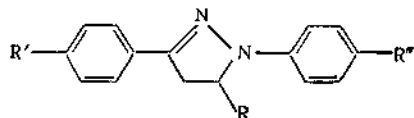


Электроноакцепторные заместители в *пара*-положении 3-фенильного ядра ( $R'$ ) облегчают образование возбужденного состояния ( $B'$ ), тогда как электронодонорные группы в этом положении

вызывают противоположный эффект. Согласно данным табл. IV. 16 введение атома хлора в пара-положение 3-фенильного ядра ( $R' = Cl$ ) сдвигает максимум поглощения на 6—9 нм в сторону длинных волн (батохромный сдвиг), в то время как атом хлора в пара-положении 1-фенильного ядра не оказывает влияния на УФ-поглощение.

Таблица IV. 16

1,3-Дифенилпиразолины



R	R'	R''	T. пл., °C	Поглощение		Флуоресценция	
				$\lambda$ , нм	$\epsilon$	$\lambda$ , нм	$\epsilon$
H	H	H	153	349	20 900	470	44 000
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	135	356	19 000	470	—
H	Cl	H	130	364	27 550	475	72 000
H	H	Cl	136	356	26 700	468	65 000
H	Cl	Cl	175	363	29 100	471	94 000

Использование 1,3-дифенил- $\Delta^2$ -пиразолина, 1,3,5-трифенил- $\Delta^2$ -пиразолина и их производных для оптического отбеливания природных и синтетических текстильных материалов и пленок [213] послужило толчком к открытию целого ряда новых флуоресцентных отбеливателей. Во всех случаях они могут быть получены в результате взаимодействия  $\beta$ -хлорэтилфенилкетонов [208], оснований Манниха из ацетофенонов [207] и бензильденацетофенонов с фенилгидразинами.

Взаимодействие фенилгидразинсульфокислот с халконами, полученными из бензальдегидсульфокислот, приводит к образованию водорастворимых оптических отбеливателей для шерсти и синтетических полиамидов [214].

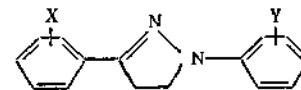
За редким исключением, большинство выпускаемых оптических отбеливателей рассматриваемой группы является продуктами замещения 1-фенил-3-*n*-хлорфенил- $\Delta^2$ -пиразолина. Наличие сульфонильных групп в 4'-положении 1-фенильного ядра ( $R'' = SO_2R$ ;  $R = NH_2$ , алкил) сообщает продуктам ценные колористические свойства — родство к волокну и субстантивность (табл. IV. 17).

1,3-Дифенил- $\Delta^2$ -пиразолины являются также продуктами реакций арилирования 1-фенил- $\Delta^2$ -пиразолинов солями диазония в положение 3 [227] и 1,3-присоединения фенилгидразонов ароматических альдегидов  $R-CH=N-NH-R'$  к олефинам [228]. Эти про-

цессы позволяют вводить специфические заместители в 3-фенильное ядро (подбором соли диазония) или в положение 5 пиразолина (выбором соответствующего олефина). В промышленности описанные процессы не используются.

Таблица IV. 17

Дифенилпиразолиновые производные



X	Y	T, пл., °C	Применение	Литература
H	3-Cl	108	Полиамиды, детергенты	[215]
4-Cl	3-Cl	125	То же	[215]
4-NHCOCH <sub>3</sub>	3-Cl	320	Найлон, полнакрилонитрил	[216]
4-Cl	4-COOH	272	Полиакрилонитрил, мыла	[217]
4-Cl	4- $\epsilon$ ООСН <sub>3</sub>	112	Полиамиды, детергенты	[218]
4-Cl	4-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	226	Полиакрилонитрил	[219]
4-Cl	4-SO <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	Полнамиды	[220]
4-Cl	4-SO <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	200	Полиакрилонитрил	[221]
4-Cl	4-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	184	То же	[222—224]
4-Cl	4-SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	222	Полиамиды	[224, 225]
4-Cl	4-SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	—	»	[225]
4-Cl	4-SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	132	Полиакрилонитрил	[226]

Все рассмотренные производные пиразолинов нестабильны к действию окислителей. Природа образующихся продуктов окисления в значительной степени зависит от окислителей в фенольных ядрах и от природы окислительных агентов. В качестве первичного продукта окисления, как и следовало ожидать, выступают соответствующие пиразолы. Окисление 1,3,5-трифенил- $\Delta^2$ -пиразолина тетраацетатом свинца в метиленхлориде при комнатной температуре [229] приводит к 89% -ному выходу пиразола. В 5,5-диметилзамещенных пиразолинах, которые не могут образовать соответствующих пиразолов, при окислении в тех же условиях мигрирует CH<sub>3</sub>-группа. Другие окислители, например HgO, Hg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, CrO<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub> и KMnO<sub>4</sub>, дают смеси, содержащие карбонильные соединения и амины нециклической структуры [230, 231].

## ПРОИЗВОДНЫЕ НАФТАЛИМИДА

Среди нафталимидов наиболее важными с промышленной точки зрения флуоресцентными отбеливателями являются 4-алкокси- и 4-ациламинозамещенные.

Нафталин-1,8-дикарбоновая кислота (нафталева кислота) и ее имид — 1,3-диоксо-1,2,3-*H*-бензо[*dc*]изохинолин давно известны как флуорофоры. В растворе концентрированной серной кислоты они проявляют интенсивную синюю флуоресценцию. Это важные промежуточные продукты в производстве красителей.

Исходным в производстве нафталин-1,8-дикарбоновой кислоты служит аценафтен, который дает ее ангидрид с 60—70% выходом при окислении хромовым ангидридом или бихроматом натрия в ледяной уксусной или серной кислотах. В водной суспензии и в присутствии эмульгаторов окисление бихроматом натрия проходит почти количественно за 24 ч при 190—195 °С [232]. Хотя нафталева кислота легко окисляется перманганатом калия до гемимеллитовой кислоты, окисление аценафтена с помощью  $KMnO_4$  в водном пиридине дает 78% нафталевого ангидрида [233]. Подобно аценафтену 5-сульфо-, 5-нитро-, 5-хлор- и 5-бромаценафтены также могут быть окислены до 4-сульфо-, 4-нитро-, 4-хлор- и 4-бромнафталева кислот. Легкость превращения образовавшихся кислот в ангидриды, которые необходимы для дальнейших реакций, зависит от природы заместителей [235]

Кислота	Количество ангидрида, % (после 7 сут при 20 °С)
Нафталева	10
4-Нитронафталева	15
4-Хлорнафталева	45

Кратковременного нагревания при 100 °С обычно бывает достаточно для достижения количественного превращения. Чистые ангидриды получают кристаллизацией кислот из ледяной уксусной и азотной ( $\rho = 1,4$ ).

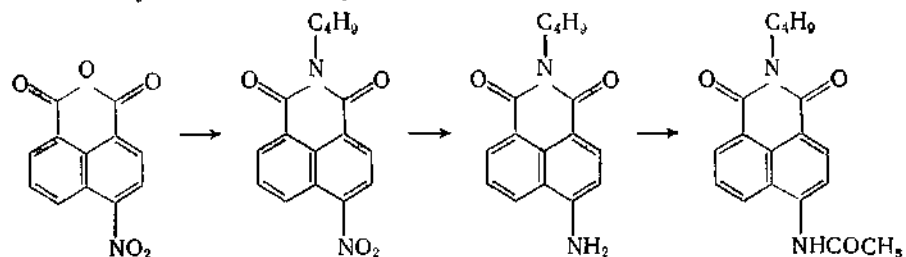
### 4-Ациламинонафталимиды

Получение нафталимида и его *N*-замещенных при взаимодействии нафталева кислоты или ее ангидрида с аммиаком и аминами протекает гладко и с хорошими выходами (75—80%) [236—238].

В случае 4-замещенных нафталева ангидрида в первую очередь также идет образование имидов. Далее, при более жестких условиях (170—180 °С) происходит замена сульфогруппы [239], атома галогена [240] или нитрогруппы. Хотя взаимодействие нафталева ангидрида или его производных с алифатическими аминами является достаточно гладкой реакцией, для получения *N*-алкилимидов до сих пор еще продолжают использовать *N*-алкилирование. Калиевые соли производных нафталимида, образующиеся

при кипячении с 5% раствором едкого кали, могут быть почти количественно превращены в *N*-алкилнафталимиды с помощью алкилбромидов (этил, пропил, бутил, амил) [241].

4-Аминонафталимид и его *N*-алкилированные производные представляют собой желтовато-зеленые красители с зеленой флуоресценцией. Они пригодны для окрашивания ацетатного волокна, шерсти и синтетических полиамидов [242]. 4-Ациламинонафталимид и его *N*-алкилированные производные, однако, более ценны, поскольку они лишь слабо окрашены и в органических растворителях проявляют интенсивную синюю флуоресценцию. Они используются в качестве оптических отбеливателей для лаков, смол, растворителей и пластических масс (ацетатного волокна, полиамидов, полиэфигов, поливинилхлорида) [243]. Наиболее важное из соединений этой серии — 4-ацетиламино-*N*-бутилнафталимид — лучше всего получается по следующей схеме [244]:



### 4-Алкоксиафталимиды

Важнейшим оптическим отбеливателем, принадлежащим к этой группе, является 4-метокси-*N*-метилнафталимид [245]. Этот продукт дает устойчивый к действию хлора оптический эффект отбеливания на ацетатах целлюлозы, полиакрилонитрильных, полиолефиновых, полиоксиметиленовых и особенно на полиэфирных волокнах при использовании термозольного процесса крашения [246].

Для синтезов флуоресцентных отбеливающих агентов может использоваться способность групп  $SO_3H$ ,  $NO_2$ ,  $Cl$  и  $Br$  в 4-положении нафталева ангидрида [247] и нафталимидов [248] замещаться на метоксильную группу при кипячении в метанольном растворе  $NaOH$  [245, 249]. Практически рекомендуется замена сульфогруппы или атома галогена в нафталева ангидриде на алкоксильную группу. Алкилирование 4-гидроксиафталева кислоты или ее алкилимидов протекает менее гладко.

### Флуоресценция нафталимидов

Способность производных нафталимида к флуоресценции может быть объяснена наличием резонансных структур, а также поляризуемостью молекулы. Результатом мезомерного и индуктивного

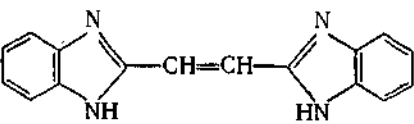
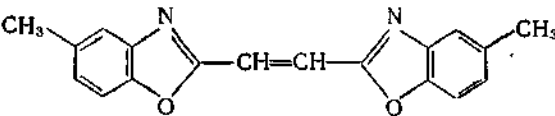
эффектов заместителей, особенно аминогруппы в положении 4, является наличие двух карбонильных полос поглощения при 1700—1720 и 1600—1680 см<sup>-1</sup> и ИК-спектре [250]. Это подтверждается увеличением полярности СО-группы при введении электронодонорных заместителей в нафталиновое ядро [251].

### АРИАЗОЛ-2-ИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Продукты — изологи стильбена — были получены конденсацией *o*-фенилендиаминов или *o*-аминофенолов с малеиновой или фумаровой кислотами [252] (табл. IV. 18). Относящиеся к ним бисбензозолилэтиленовые соединения типа Увитекса SIA проявляют интенсивную зеленоватую флуоресценцию в щелочных растворах и могут быть применены к целлюлозным волокнам. Увитекс ERN практически нерастворим в воде.

Таблица IV. 18

Сравнение оптических отбеливателей типа Увитекс со стильбеном

Соединение	Увитекс	Поглощение		
		$\lambda$ , нм	$\rho$ , см <sup>-1</sup>	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
<chem>C6H5CH=CHC6H5</chem>	—	298 310,5 324	33 550 32 300 30 870	2,82 2,89 1,81
	SIA	348 362 381	28 800 27 630 26 250	2,10 2,54 1,79
	ERN	355	28 170	4,69

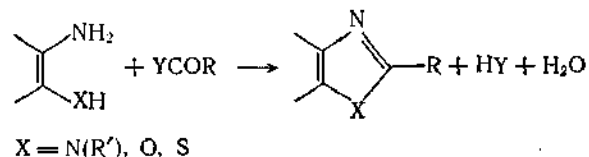
Соединения рассматриваемой группы эффективны для оптического отбеливания полиэфирных и полиолефиновых волокон из щелочных растворов. Они отличаются хорошей термостойкостью, что позволяет использовать их для введения в прядильные расплавы и пластические массы. Светопрочность для некоторых соединений этой группы оценивается в 7—8 баллов. Благодаря прочностным свой-

ствам и удобствам в применении арилазол-2-ильные оптические отбеливатели получили широкое распространение\*. Сульфированные соединения в настоящее время не применяются [253].

### МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Было изучено взаимодействие ароматических 1,2-амино-, 1-амино-2-гидрокси- и 1-амино-2-меркаптосоединений с моно- и дикарбоновыми кислотами и их производными с образованием арилазол-2-ильных соединений [254—258].

Различные варианты процессов получения оптических отбеливателей по приведенному уравнению разработаны несколькими фирмами



Ароматические *o*-диамины реагируют с алифатическими [259] или гетероциклическими карбоновыми кислотами (например, 2-фенилфуран-5-карбоновой кислотой) без катализатора в избытке диаминна [261, 264, 265, 280] или в кипящей воде в присутствии минеральных кислот [260, 287, 288]. С алифатическими ненасыщенными или ароматическими карбоновыми кислотами процесс идет при сплавлении компонентов в присутствии борной кислоты [261, 264, 281] в атмосфере инертного газа, например азота [262], при 150—200 °С.

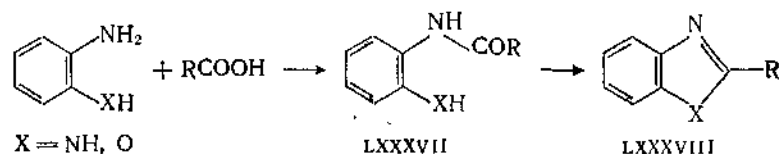
Ароматические 1-амино-2-гидроксисоединения менее активны. Температура реакционной смеси должна быть повышена до 200—240 °С [263—266] с тем, чтобы реакция не останавливалась на стадии с трудом циклизующихся 2-гидроксиариламинов, особенно если процесс проводится в полярном растворителе. В случае 1-амино-2-гидроксисоединений активность карбоновых кислот также падает в последовательности: алифатические > гетероциклические > ароматические > ненасыщенные алифатические карбоновые кислоты.

Из *o*-аминофенолов и малеиновой или фумаровой кислот образуются бисбензоксазолилэтиленовые производные с выходом лишь 15—20% в присутствии чрезвычайно эффективной борной кислоты в атмосфере углекислого газа при 200 °С [263, 273, 282—286]. Хотя полифосфорная кислота [263, 267, 277, 287] представляет собой более эффективный катализатор по сравнению с борной кислотой, в промышленных масштабах она вызывает коррозию аппаратуры при температурах выше 200 °С.

\* См. Грузинский В. В., Палтарак Н. М., Петрович П. И. Журн. прикл. спектр., 1973, т. 19, с. 352. — Прим. ред.



Образование 2-замещенных арилимидазолов и арилоксазолов (LXXXVIII) протекает в две стадии. Первая стадия, продуктами которой являются 2-амино- или 2-гидроксиариламины (LXXXVII), может катализироваться солями тяжелых металлов. Вторая часть реакции — циклизация с образованием конечных продуктов LXXXVIII — идет при нагревании до более высоких температур [268] под вакуумом; она ускоряется кислотными катализаторами



Более высокие выходы при более мягких условиях могут быть достигнуты заменой карбоновых кислот их производными, активность которых в качестве арилирующих агентов, как правило, выше [291—303].

Эфиры и амиды карбоновых кислот [256, 297—299] активнее нитрилов [256, 300, 301]; этилцианоацетат [256, 302] с *o*-аминофенолами дает исключительно 2-цианометилбензоксазол [269]. Хорошими арилирующими агентами являются хлорангидриды кислот [254, 280, 295, 296]. Реакция проводится, главным образом, в хлорбензоле; образующиеся арилыды далее циклизуются при нагревании [270] в растворителе (трихлорбензол) предпочтительно в присутствии водоотнимающих средств [271]. Подходящими дегидратирующими агентами являются толуолсульфокислота [272] (в *o*-дихлорбензоле), полифосфорная кислота, борная кислота [273] (в диэтиленгликоле, диэтиловом или дибутиловом эфирах), хлорокись фосфора [274], а также хлорид цинка [275] (в небольшом количестве воды, этиленгликоля или галогенбензолов) [276] и хлорид олова [277] (в монометиловом эфире этиленгликоля), или смеси, например, хлорида цинка с борной кислотой в эфирах этиленгликоля [278, 279].

Процесс получения 2-замещенных бензоксазолов или бензимидазолов может быть проведен в две стадии. Сперва получают арилыды [261, 277, 278, 281, 295, 304—309] или эфиры фенолов [310—313] из соединений, в которых блокирована  $\text{NH}_2$ - или  $\text{OH}$ -группа. Далее получившиеся продукты циклизуют. 2-Нитроарилыды, образующиеся из *o*-нитроанилина, часто при восстановлении переходят в имидазолы [261, 278, 281], однако обычно требуется последующая циклизация [304—306].

Эфиры 2-аминофенолов циклизуются в мягких условиях.

Синтез бензоксазолов может быть также осуществлен окислительной циклизацией оснований Шиффа из ароматических 1,2-диаминов и 1-амино-2-гидроксисоединений.

В качестве окислительных агентов предложены хлорид железа (III), тетраацетат свинца, хлоранил, хлористый сульфурил, бензоилхлорид, *N*-бромсукцинимид [314, 315], а также нитробензол [316, 317] и азотистая кислота [318].

Таблица IV. 19

## Поглощение 2-замещенных бензоксазолов в ДМФ

Из монокарбоновых кислот			
R	$\lambda$ , нм	$\rho$ , см <sup>-1</sup>	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
	—	—	—
—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (XCV)	305	32 790	2,4
—CH=CH—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (XCVI)	345	28 990	3,0
—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH=CH—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (XCVII)	353	28 330	5,8
(XCVIII)	311	32 150	2,3
Из дикарбоновых кислот			
Y	$\lambda$ , нм	$\rho$ , см <sup>-1</sup>	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
—CH=CH— (XCIX)	363	27 550	4,30
—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> — (C)	347	28 820	5,18
—CH=CH—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> — (CI)	372	26 880	5,40
—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH=CH—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> — (CII)	379	26 390	7,3
—CH=CH—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH=CH— (CIII)	391	25 580	7,82
(CIV)	395	25 320	3,0
	375	26 670	4,9
	358	27 930	4,2

Табл. IV. 19 иллюстрирует связь между УФ-поглощением и строением заместителей в 2-положении арилоксазолов (в случае использования монокарбоновых кислот) или групп, связывающих бензоксазольные ядра (в случае использования дикарбоновых кислот) [319]. Удлинение цепи сопряжения при переходе от фенила (XCV) к стирильной группе (XCVI) вызывает батохромный сдвиг полосы поглощения на 40 нм, а при переходе к стильбен-4-ильной

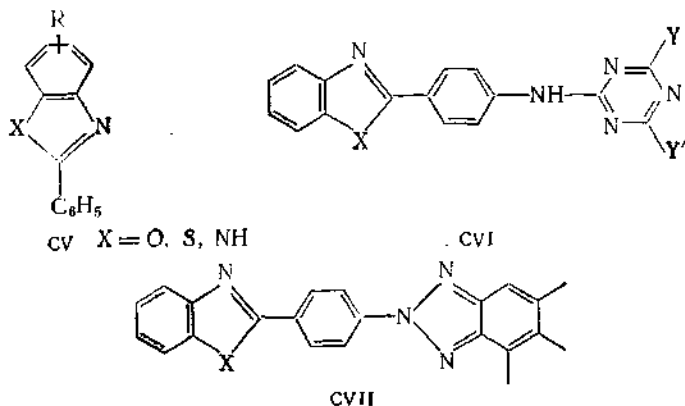
группе (XCVII) — еще на 8 нм. В соединениях, полученных из дикарбоновых кислот (XCIX—CIII), батохромный сдвиг за счет введения  $\text{CH}=\text{CH}$ -группы в мостиковый фрагмент составляет каждый раз 24 нм, а удлинение цепи сопряжения при введении *p*-фенилена вызывает батохромный сдвиг на 8 нм. Таким образом, замена *p*-фенилена в соединении С на  $-\text{CH}=\text{CH}-$  приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения на 16 нм.

## АРИЛАЗОЛ-2-ИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

### Производные бензойной кислоты

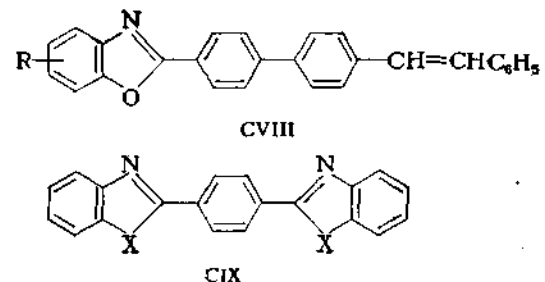
Для фенилбензазолов (CV), полученных по реакции 1,2-диаминобензолов [320] или 2-аминофенолов [321] с бензойной кислотой или ее замещенными, характерно УФ-поглощение при 300—310 нм. Они используются в качестве УФ-абсорберов в указанной области спектра [321, 322].

Батохромный сдвиг максимума поглощения за счет  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -группы в два раза выше при ее введении в 5-положение 2-фенилбензоксазола, чем в 4-положение. С другой стороны, коэффициент экстинкции в большей степени возрастает при алкилировании в 4-положение. При введении в фенильное и бензольное ядра амино- [323], ациламино- или триазиламино- (CVI) групп [324] максимум поглощения претерпевает батохромный сдвиг на 35—40 нм, попадая в область поглощения оптических отбеливателей. Тем не менее триазиламинофенилбензазолы не являются флуоресцентными отбеливающими агентами с оптимальными свойствами [325]. Оптические отбеливатели с интенсивной флуоресценцией образуются лишь при введении в 2-фенилбензолы (CV) таких флуорофоров, как арилтриазол-2-ил, бензоксазол-2-ил или стильбен-4-ил



2-(4'-Арилтриазол-2-ил)-(CVII) [326], 2-(4'-стильбен-4-ил)-(CVIII) [327] и 2-(4'-арилазол-2-ил)фенилбензазолы (CIX) пред-

ставляют собой интересные с практической точки зрения оптические отбеливатели



Наилучшими исходными продуктами для производства соединений типа CVII являются 2-(4-аминофенил)бензазолы. Конечные продукты получают методами, описанными для арилтриазолил-стильбеновых соединений [328]. Среди приведенных выше продуктов найдены ценные дисперсные оптические отбеливатели для синтетических материалов.

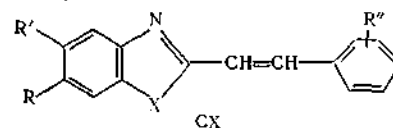
### Производные коричной кислоты

Среди ариазолильных соединений, полученных из монокарбоновых кислот, производные коричной кислоты наиболее важны. Введение этиленового мостика между бензазол-2-ильным и фенильным радикалами в продуктах типа CV приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения на 40 нм (см. табл. IV. 19).

2-Стирларилазолильные производные типов CX (табл. IV. 20) и CXI (табл. IV. 21) дают эффект отбеливания с хорошими колористическими свойствами на полиамидах, полиэфирах, полиолефинах и ацетате целлюлозы.

Таблица IV. 20

### 2-Стирилбензазолильные соединения



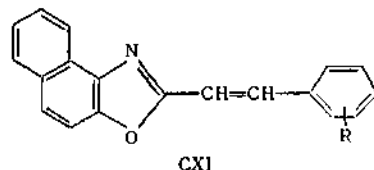
X	R	R'	R''	Т. пл., °С	Флуоресценция в бензоле	Литература
NH	H	H	<i>o</i> -COOH	—	—	[328]
O	H	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -CN	196—197	Фиолетовая	[329, 330]
O	H	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -Cl	154—155	»	[330]
O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -CN	198—200	»	[330]
O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -COOCH <sub>3</sub>	169—170	—	[331]
O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -CON(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	164—165	Синяя	[332]

Их получение из *o*-аминофенолов и 1-амино-2-гидроксиафталина лучше проводить дегидратированием *o*-гидроксиарилитов, производных коричной кислоты; выход достигает 80%.

Простой метод получения 2-стирилбензимидазолов и 2-стирилбензоксазолов заключается в конденсации 2-метилбензимидазолов и 2-метилбензоксазолов с ароматическими альдегидами [333] в инертном растворителе (ксилоле) в присутствии кислых катализаторов (толуолсульфокислоты, хлорида и бромида цинка) [334]. Реакцию ускоряют добавлением диметилформаида [335].

Таблица IV.21

## 2-Стирларилазолильные соединения

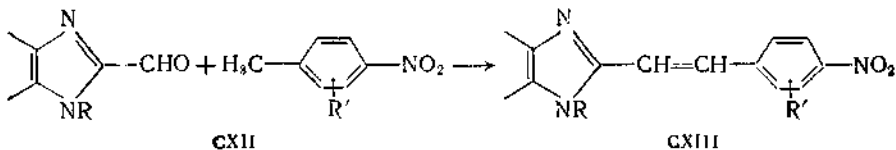


CXI

R	Т. пл., °С	Флуоресценция в бензоле
<i>m</i> -Cl	114—115	Синяя
<i>n</i> -Cl	159—160	Сине-зеленая
<i>n</i> -COOH	300	Синяя

Хотя эта реакция протекает гладко и может применяться в промышленности, не следует пренебрегать также методом окислительной циклизации оснований Шиффа азотистой кислотой [336].

Для получения 2-стирларилимидазолов возможен альтернативный процесс, поскольку 2-формиларилимидазолы (CXII) [337] легкодоступны. Эти альдегиды вступают в реакцию конденсации с 4-нитротолуолами в присутствии аммониевых солей ароматических сульфокислот [338] с образованием 4-нитростирилларилимидазолов (CXIII) — важных промежуточных продуктов [339]



CXII

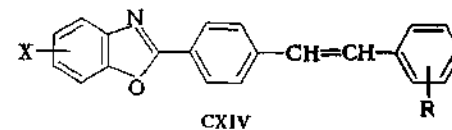
CXIII

## Производные стильбен-4-карбоновой кислоты

2-(Стильбен-4-ил)бензоксазолы по флуоресцентным свойствам очень похожи на 2-стирилбензоксазолы. Различие в положении их максимумов поглощения составляет около 8 нм; такие же различия

и в случае соответствующих симметричных бензоксазолильных производных CI и CII. Влияние заместителей очень невелико. Алкильные или фенильные группы в 6-положении вызывают чуть больший bathochromный сдвиг, чем в 5-положении. Заметный bathochromный сдвиг в 2-(стильбен-4-ил)бензоксазолах может быть достигнут введением в 4,5-положение бензольного ядра конденсированных бензольных колец (на 19 нм) и ОСН<sub>3</sub>-группы в 4'-положение стильбена (на 6—12 нм) [54].

Для получения 2-(стильбен-4-ил)бензоксазолов общей формулы



CXIV

существует несколько возможностей:

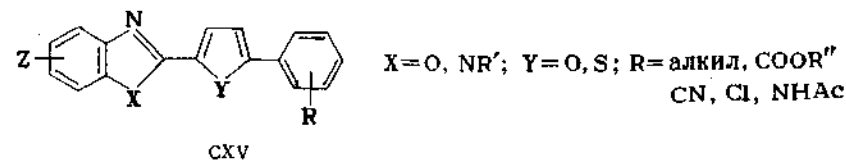
1) взаимодействие 2-аминофенолов или 2-аминонафтолов со стильбен-4-карбоновой кислотой (в виде хлорангидрида [340] или иминоэфира [302]);

2) арилирование коричной кислоты [141] по Меервейну с помощью солей диазония из 2-(4-аминофенил)арилазолов [341];

3) аниловые синтезы [54, 55] с использованием 2-(*n*-толил-арил)азолов и оснований Шиффа, полученных из анилина и ароматических альдегидов.

## Производные гетероциклических карбоновых кислот

Строение флуоресцентных отбеливающих агентов, производных гетероциклических карбоновых кислот, может быть представлено следующей общей формулой (CXV) [342—344]:



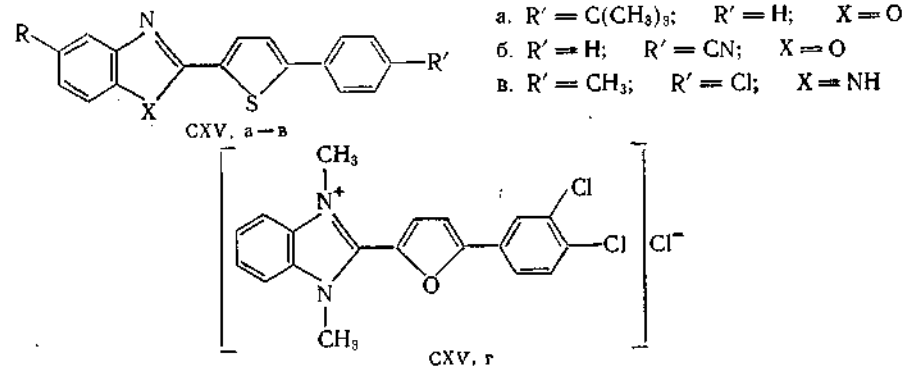
CXV

X=O, NR'; Y=O, S; R=алкил, COOR'  
CN, Cl, NHAc

По строению они похожи на бисбензоксазолилтиофеновые соединения типа CIV и производные 2-стирил-4-арилазолов, описанные в предыдущем разделе.

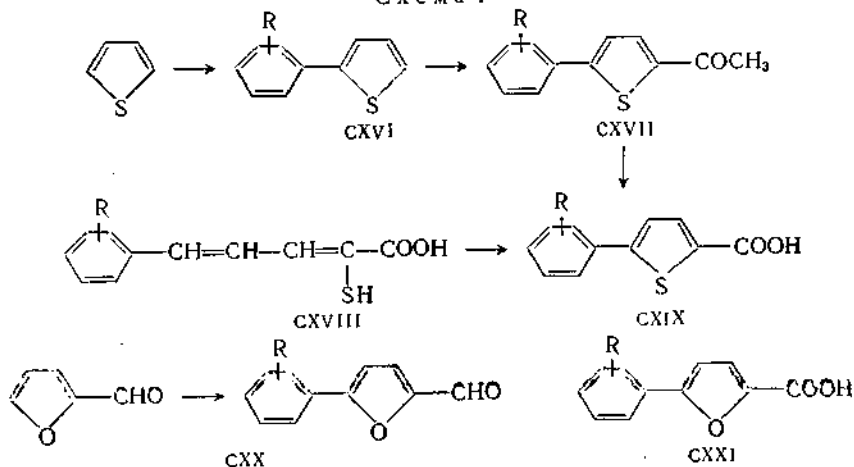
Наиболее важные оптические отбеливатели этой группы являются бензоксазолильными соединениями. В качестве примеров можно привести дисперсные флуоресцентные отбеливатели CXVa [342] и CXVb [343], которые пригодны для полиэфирных волокон из водных ванн (50—90 °С) в присутствии химических отбеливателей, а также для обработки пластиков (полиэтилена и поливинилхлорида) и прядильных композиций. Соединение CXVb [342] и водорастворим-

мая соль CXVг [344] дают хороший эффект отбеливания на волокнах из полиакрилонитрила



Для производства соединений общей формулы СХV используются легкодоступные гетероциклические карбоновые кислоты СХIХ и СХХI. Реакции их с *o*-аминофенолами и *o*-фенилендиаминами проводят таким образом, чтобы ацилирование и циклизация проходили в одну стадию [342]. При использовании хлорангидридов кислот допускается, особенно в производстве оксазолов, двухступенчатый процесс [343]. Поскольку производные 5-арилфурфура (СХХ) легко получают из фурфуrolа, целесообразно вводить СХХ в реакцию с первичными ароматическими аминами, содержащими в *орто*-положении ОН- или NHR-группы. Дальнейшая окислительная циклизация образующихся оснований Шиффа приводит к искомым продуктам [314—318, 344] (схема 7).

Схема 7



Соединения СХV и СХХ могут быть получены с помощью реакций арилирования; фурфуrol арилуется с хорошими выходами

[345]. Поскольку производство кислоты СХIХ арилированием тиофена [346], получением 2-ацетильного производного СХIХ по Фриделю — Крафтсу и окислением его гипохлоритом натрия трудоемко и малоэффективно, следует обратить внимание на возможность реакции дисульфида из СХVII с мягкими дегидрирующими агентами (иод, перманганат калия) [347].

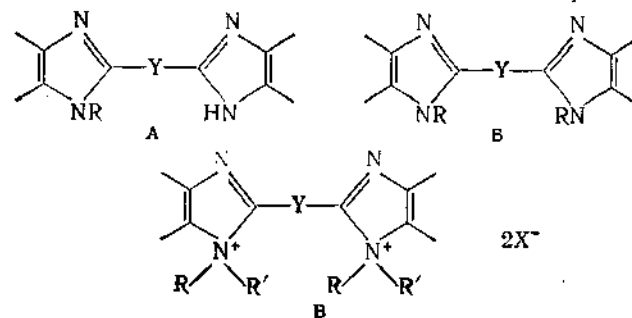
#### АРИАЗОЛ-2-ИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Бис(5-метилбензоксазол-2-ил)этилен (Увитекс ERN) [350] был первым дисперсным оптическим отбеливателем, применявшимся для полиэфирных волокон в процессах термофиксации [348] и «исчерпывающего крашения», предпочтительно в присутствии неионогенных поверхностно-активных веществ [349]. Замена малеиновой кислоты, используемой для конденсации с 3-амино-4-гидрокситолуолом, на другие дикарбоновые кислоты, например терефталевую, нафталин-1,4-дикарбоновую, 4-карбоксихлоричную, стилибевую, 4,4-дикарбоновую, а также тиофен- и фуран-2,5-дикарбоновые кислоты, приводит к получению ряда бисбензоксазол-2-ильных производных с различной длиной цепи сопряжения. Образующиеся продукты применяются для оптического отбеливания пластиков, прядильных композиций для полиэфирных и полиолефиновых волокон, а также синтетических волокон из водных растворов.

Среди арилазолильных соединений из дикарбоновых кислот оксазолильные производные получили наибольшее распространение. Соответствующие имидазолильные производные, получающиеся конденсацией *o*-фенилендиаминов с вышеупомянутыми дикарбоновыми кислотами, представляют меньший интерес.

Флуоресцентные отбеливающие агенты бисбензимидазольного типа по абсорбционным свойствам можно сравнить с бисбензоксазолильными производными. При рассмотрении положений максимумов поглощения нетрудно убедиться в справедливости того же правила: —СН=СН-группа дает батохромный сдвиг на 24 нм, а введение *p*-фенилена приводит к сдвигу на 8 нм.

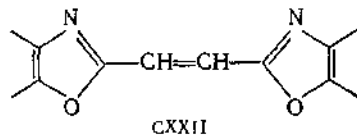
Соединения типа А, содержащие по крайней мере одну свободную NH-группу, растворимы в сильных щелочах; щелочные соли проявляют сродство к хлопку, особенно из моющих растворов [351]



*N*-Замещенные (Б) обладают свойствами дисперсных оптических отбеливающих агентов и легко могут быть превращены в соответствующие соли имидазолия (В) [352]. Последние растворяются в воде и используются как катионные флуоресцентные отбеливатели для полиамидных и полиакрилонитрильных волокон.

### Производные фумаровой кислоты

Конденсация фумаровой кислоты с *o*-фенилендиаминами, *o*-аминофенолами и *o*-аминонафтолами применяется редко вследствие низких выходов, особенно в случае бисарилксазол-1-ильных производных (СХХII). Предложено множество методов с использованием более реакционноспособной янтарной кислоты и ее замещенных



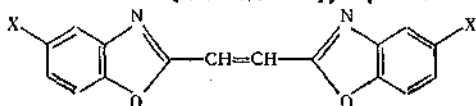
Хорошие результаты достигнуты при конденсации *o*-аминофенолов с  $\alpha$ -гидроксиянтарной кислотой в присутствии дегидратирующих агентов. Предложено много методов дегидрирования [359] производных бис(оксазол-2-ил)этана с помощью окислителей — кислорода воздуха, ацетата ртути [358], (+иод) [360], хлорида железа (III), хлоранглы, нитробензола — и галогенирующих агентов — хлора [361], брома, хлористого тионила, хлористого сульфурила [362].

Взаимодействие *o*-аминофенолов с малеиновым ангидридом в присутствии хлорида цинка и борной кислоты проходит с 96—98% выходом [293].

Значительное влияние на положение максимума поглощения бисбензазол-2-ильных соединений оказывают заместители в 5- и 6-положениях бензольных ядер (табл. IV. 22).

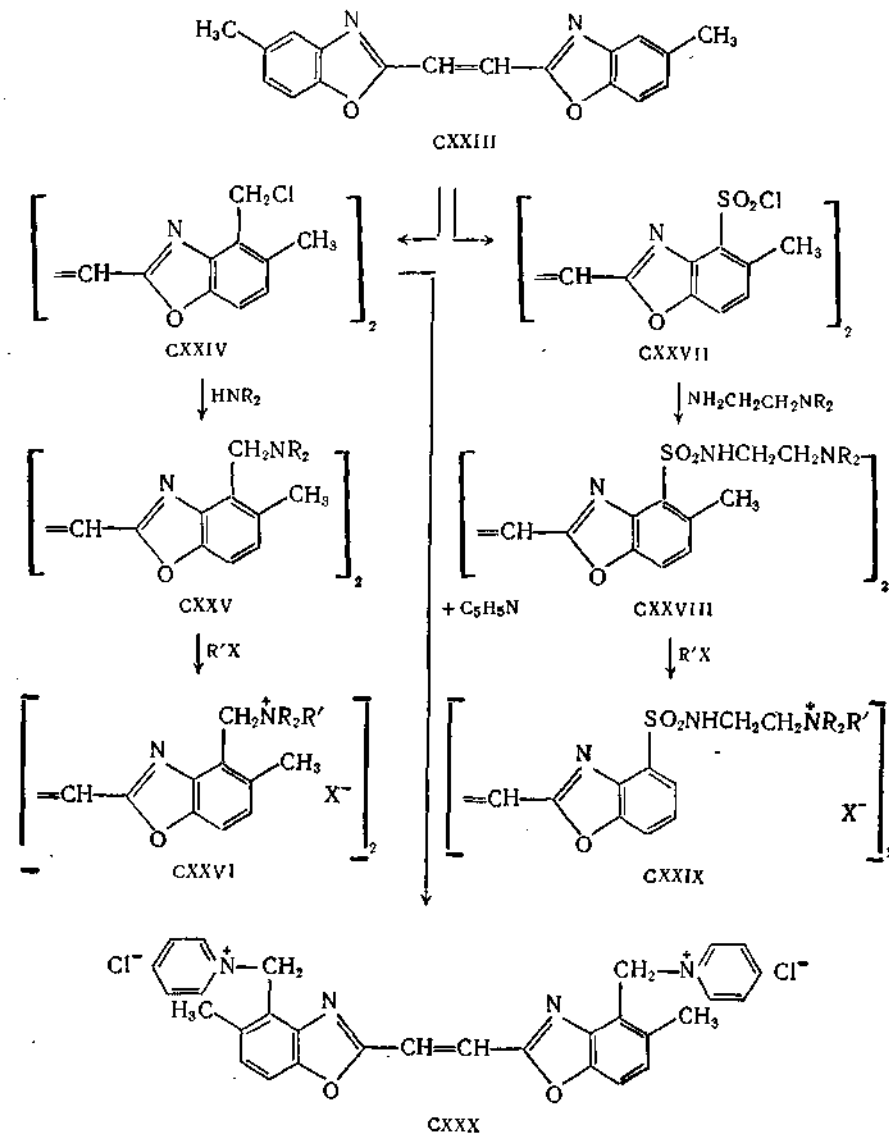
Таблица IV. 22

### Бензоксазолильные производные фумаровой кислоты



X	Т. пл., °С	Поглощение		
		$\lambda$ , мμ	$\rho$ , см <sup>-1</sup>	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
H	240	355	28 170	4.69
Cl	261	355	28 170	4.38
CH <sub>3</sub>	186	363	27 550	4.30
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	123	363	27 550	4.23
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	159	363	27 550	4.20
OCH <sub>3</sub>	194	382	26 720	3.69

Схема 8

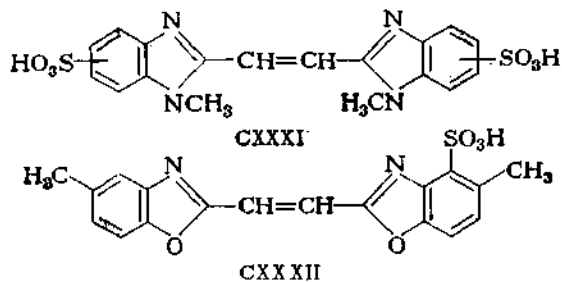


Образование водорастворимых солей, имеющее место при обработке бисариллимидазолильных производных диметилсульфатом или метилтолуолсульфонатом, невозможно в случае арилоксазолильных соединений. Для Увитекса ERN предложено «внешнее» обра-

зование четвертичной соли, не изменяющее его свойств как оптического отбеливателя, но превращающее его в легко растворимый флуоресцентный отбеливатель для полиакрилонитрила.

С целью получения бисхлорметильного производного СХХIV соединения СХХIII обрабатывают смесью параформальдегида, 98% серной кислоты и хлорсульфоновой кислоты. Взаимодействие СХХIV со вторичными аминами ( $R_2NH$ ) и обработка образующихся аминов диметилсульфатом дают бисаммониевые соли (СХХVI) [363, 364]. В результате сульфохлорирования СХХIII образуется суфонилхлорид СХХVII, который при обработке первичными или вторичными  $\beta$ -аминоэтиламинами превращается в аминокамиды СХХVIII [365]. Последние, взаимодействуя с диметилсульфатом, дают бисаммониевые соли СХХIX [366]. Наиболее важным оптическим отбеливателем этой группы является биспиридиниевая соль СХХХ, которая может быть получена из СХХIV и пиридина [367] (схема 8).

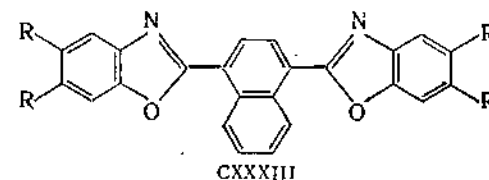
Бисбензазол-илэтиленовые соединения, растворимые в воде за счет одной или двух сульфогрупп, также используются в качестве флуоресцентных отбеливателей. Так, соединения СХХXI [368] рекомендовано для отбеливания целлюлозных материалов (хлопка и бумаги), а соединение СХХХII [369] — для перлона и нейлона



#### Производные терефталевой кислоты и аналогичных ароматических дикарбоновых кислот

Бензоксазол-ильные соединения, полученные из *o*-аминофенола и таких ароматических дикарбоновых кислот, как терефталевая или нафталин-1,4-дикарбоновая, отличаются высокими температурами плавления (300 °С и выше). Введение алкильных групп с разветвленными цепями в 5-положение бензазол-ильных ядер [370] значительно снижает температуру плавления: 1,4-бис(5-*трет*-бутилбензоксазол-2-ил)нафталин плавится при 167—168 °С [371]. Оптические отбеливатели этой группы больше пригодны для отбеливания прядильных композиций, чем для обработки синтетических волокон из

водных суспензий или растворов. Особенный интерес представляют 1,4-бис(бензоксазол-2-ил)нафталины типа СХХХII [371]



Благодаря способности поглощать свет в сравнительно коротковолновой области (347 нм) они обладают приятной красновато-фиолетовой флуоресценцией. Путем введения алкильных групп в 5,5'-положения можно вызвать слабый батохромный сдвиг полосы поглощения (на 8 нм).

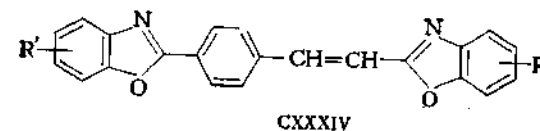
Для получения флуоресцентных отбеливающих агентов из ароматических дикарбоновых кислот предпочтение отдается реакциям с участием хлорангидридов и последующей циклизации [371]. Использование моноэфира монохлорангидрида терефталевой кислоты позволяет получать несимметричные продукты, например 1-(бензоксазол-2-ил)-4-(нафтоксазол-2-ил)бензол [372].

С целью получения симметричных 1,4-бис(арилазол-ил)бензо-ильных соединений применяют также окислительную циклизацию оснований Шиффа из терефталевого альдегида и *o*-аминофенолов [373].

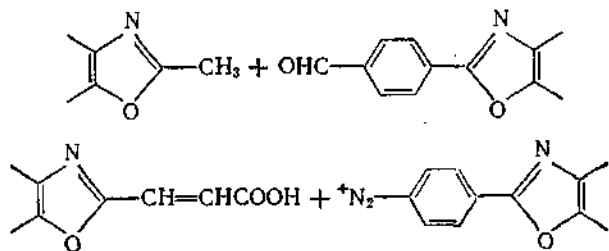
#### Производные 4-карбоксикоричной кислоты

Оптические отбеливатели этой серии по флуоресцентным свойствам похожи на производные фумаровой кислоты (см. табл. IV. 22). С другой стороны, их физические свойства подобны свойствам бисбензазолов из стильбен-4,4'-дикарбоновой кислоты, которые применяются для обработки синтетических материалов только при повышенных температурах или вводятся непосредственно в прядильные расплавы. Бисбензоксазол-ильные соединения из 4-карбоксикоричной кислоты в основном используются для отбеливания полиэфиров (из этиленгликоля и терефталевой кислоты) и полиолефинов введением в прядильные композиции или из водных суспензий, а также из органических растворителей в присутствии переносчиков или окислителей.

Наибольшее распространение соединения типа

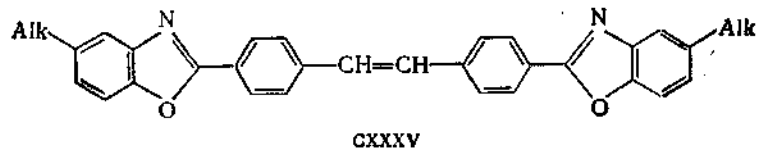


получили на красильных предприятиях Японии [374, 375]. Для их синтеза используют реакции конденсации *o*-аминофенолов с 4-карбоксихоричной кислотой, которая может быть получена из 4-карбоксихоричного альдегида и малоновой кислоты или уксусного ангидрида [375]. 4-Карбоксихоричная кислота легкодоступна и позволяет получать несимметричные бисбензазолильные соединения конденсацией 4-бензазолилкоричных кислот с *o*-аминофенолами [376]. Однако для их синтеза предложены методы, применяющиеся при получении стильбеновых соединений, например конденсация 2-метилбензазолов с альдегидами [377] и реакция арилирования по Меервейну [378]



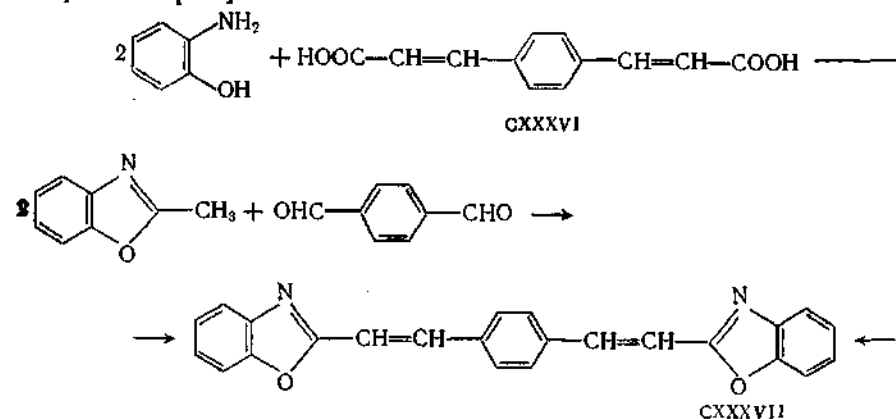
#### Производные стильбен-4, 4'-дикарбоновой кислоты

4,4'-Бис(бензимидазол-2-ил)стильбен (получение см. [379—381]) предложено применять для оптического отбеливания природных и синтетических волокон из моющих растворов. Этот флуоресцентный отбеливатель является аналогом Увитекса SIA. Большой интерес представляют 4,4'-бис(бензоксазол-2-ил)стильбеновые соединения СХХХV, которые обладают полосой поглощения при 377—379 нм независимо от молекулярной массы алкильных заместителей [382]. Они используются для полиэфирных волокон введением в прядильные композиции [383]. Их синтез из стильбен-4,4'-дикарбоновой кислоты и *o*-аминофенолов см. [290, 384]. Выход превышает 50%. Вследствие очень высокой температуры плавления стильбен-4,4'-дикарбоновой кислоты (400 °C) и бис(бензоксазол-2-ил)стильбеновых соединений в промышленном масштабе может быть использована циклизация в полифосфорной кислоте [385]. Для образования стильбеновой системы пригодны также методы, описанные в разделе «Производные стильбена». Особенно хорошие результаты дает дегидрирование серой 2-(4-метилфенил)бензоксазолов



#### Производные *p*-фенилен-бис(акриловой кислоты)

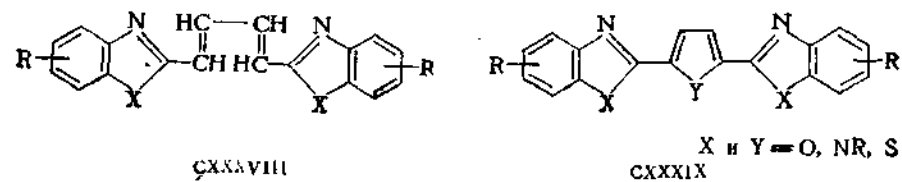
Удлинение цепи сопряжения в бисбензазолильных соединениях из 4-карбоксихоричной кислоты за счет дополнительной  $\text{CH}=\text{CH}$ -группы приводит к батохромному сдвигу на 24 нм. Тем не менее зеленоватый цвет флуоресценции не препятствует использованию соединений типа СХХХVII в качестве оптических отбеливателей. Они применяются главным образом для полиэфиров и полиолефинов из водной суспензии или из органических растворителей при нагревании [386]



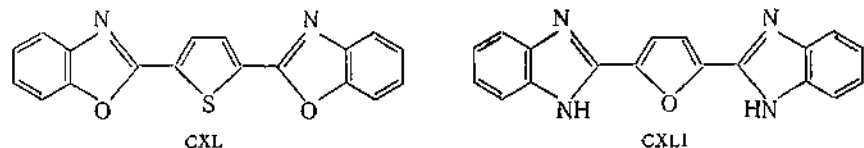
Соединения типа СХХХVII могут быть получены конденсацией *p*-фенилен-бис(акриловой кислоты) (СХХХVI) с *o*-аминофенолами [387]. Предпочтение отдается, однако, реакции 2-метилбензоксазола с терефталевым альдегидом [388] в присутствии сульфокислот и диметилформамида в кипящем растворителе при 150—200 °C [335].

#### Производные гетероциклических карбоновых кислот

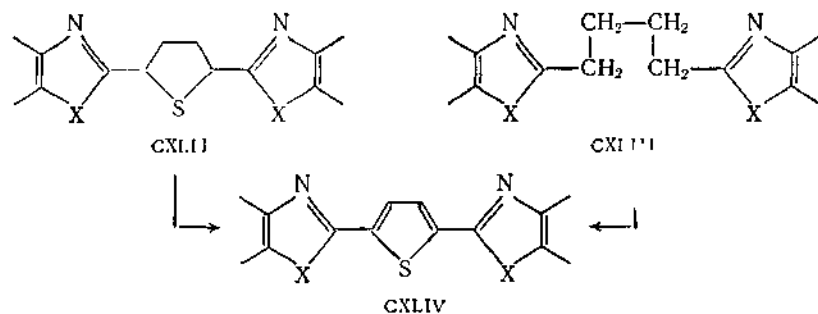
Остатки тиофен-, фуран- и пиррол-2,5-дикарбоновых кислот не прерывают цепи сопряжения между двумя арилазол-2-ильными фрагментами. Оптические отбеливатели этой серии структурно родственны производным фумаровой кислоты, поскольку их мостиковый фрагмент представляет собой удвоенную  $\text{CH}=\text{CH}$ -группу, если рассматривать только цепь сопряжения (СХХХIX). Соединения типа СХХХVIII также предложено использовать в качестве флуоресцентных отбеливающих агентов [389]



Ценность оптических отбеливателей общей формулы CXXXIX объясняется их пригодностью для всех синтетических волокон и пластических масс. Подбор оптимальных свойств продуктов может осуществляться не только за счет изменения заместителей, обычно алкильных групп, но также варьированием X и Y. Интересные продукты, например CXL [390] и CXLI [391], найдены в тиофеновом и фурановом рядах

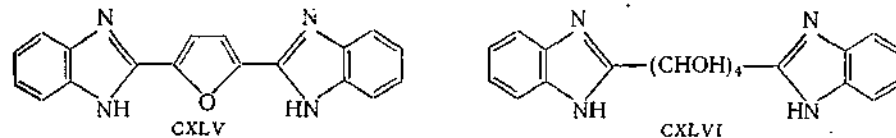


Соединения CXXXIX, X = O, Y = S легко получают из тиофен-2,5-дикарбоновой кислоты [392] и из хлорагидрида или 2,5-дицианотиофена [393, 286]. Исходным продуктом для синтеза 2,5-бис(бензазолил)тиофеновых соединений CXLIV может служить тетрагидротиофен-2,5-дикарбоновая кислота, которая образуется из дихлорадипиновой кислоты и сульфида натрия. Окисление 2,5-бис(бензазолил)тетрагидротиофеновых производных приводит к получению целевых продуктов. Альтернативным методом получения CXLIV является циклодегидрирование 1,4-бис(бензазолил)бутановых соединений (CXLIH) с помощью серы [394]



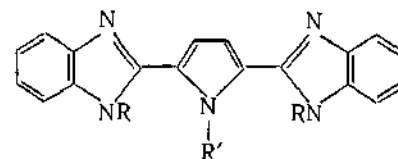
Фуран-2,5-дикарбоновая кислота (дегидрослизевая кислота) может быть введена в реакцию конденсации с *o*-фенилендиаминами с образованием 2,5-бис(бензимидазолил)фурановых производных [395]. Поскольку фуран-2,5-дикарбоновая кислота легко получается при дегидратировании слизевой или сахарной кислоты [HOOC-(CHOH)<sub>4</sub>-COOH], бисбензимидазолильные соединения CXLV также могут быть получены непосредственно из тетрагидроксиадипиновой кислоты и *o*-фенилендиаминов. Вероятно, в этой

реакции первоначально образуется производное тетрагидроксибутана (CXLVI) [396]. Преимущества последнего метода состоят в



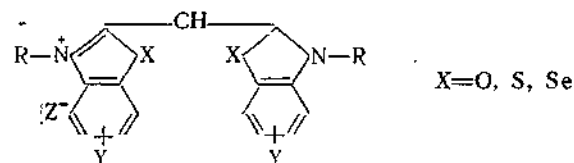
исключении необходимости производства фуран-2,5-дикарбоновой кислоты, которая легко декарбоксилируется до пирролиновой кислоты.

2,5-Бисбензазолильные производные пиррол-2,5-дикарбоновой кислоты [397] представляют лишь небольшой практический интерес. Их получают взаимодействием соединений типа CXLVI с аммиаком или реагентами, выделяющими аммиак (R' = H), при необходимости с последующим алкилированием (R' = алкил) или ацилированием



#### МЕТИНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Полосы поглощения тиа- и оксаметинцианинов и их азапозологов [398] расположены в длинноволновой УФ-области или заходят в видимую часть спектра (табл. IV. 23). Они пригодны для оптического отбеливания большого числа различных субстратов [399—401]



Вследствие благоприятного положения максимумов поглощения (370—373 нм) оксаметинцианины (CXLIX) и тиазацанины (CLIII) дают отличные результаты при обработке волокон из целлюлозы и ее эфиров, а также полиамидов и полиакрилонитрила. Батохромный сдвиг наблюдается при введении заместителей в бензазольные ядра, например алкильных и алкоксильных групп или атомов хлора. Наибольший эффект достигается при введении заместителей в 5-положения. К батохромному сдвигу приводит также замена бензольных ядер нафталиновыми с образованием нафтоксазолильных соединений CLI и CLII.

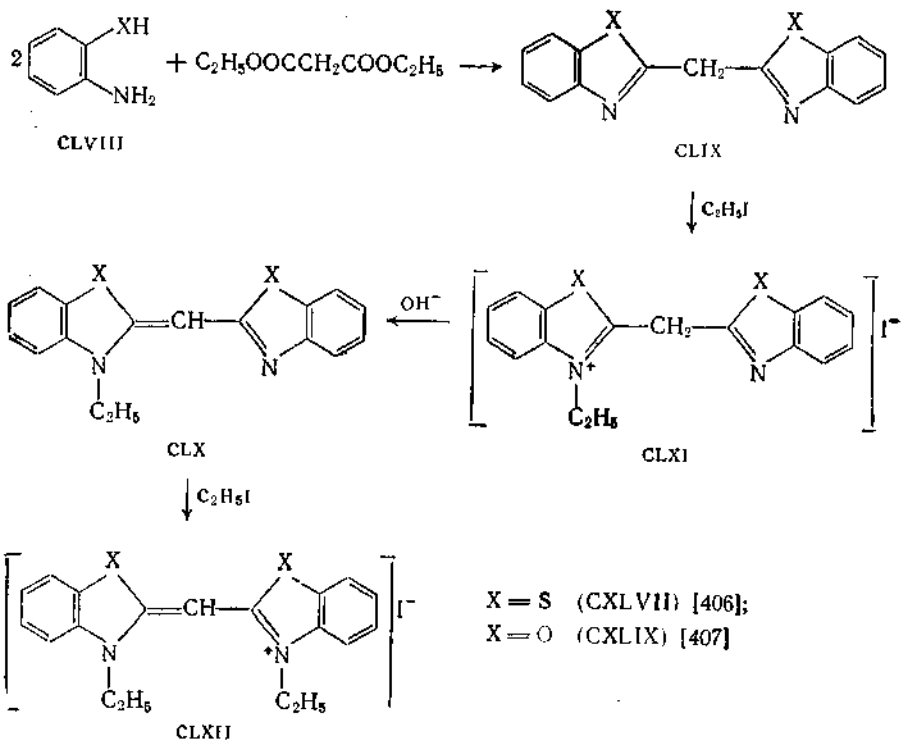
Замена кислородных атомов на селен (CXLVIII) и серу (CXLVII) вызывает сдвиг полосы поглощения на 50 нм.





Проведение процесса в соответствии со схемой 9 позволяет избежать образования нежелательных меркаптанов.

Схема 9

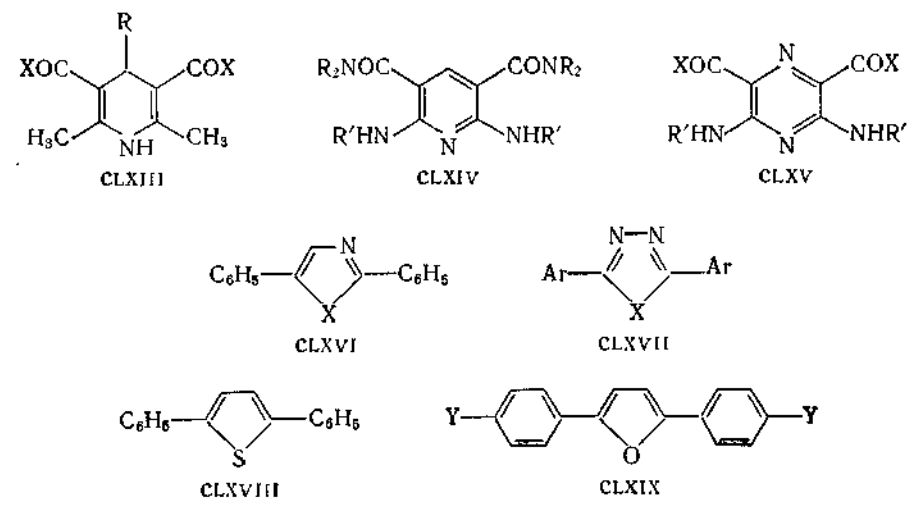


Основания CLIX, образующиеся в результате взаимодействия o-аминофенолов или тиофенолов (CLVIII) с малоновым эфиром, при обработке иодистым этилом дают соли CLXI. Последние, реагируя со щелочью, превращаются в основания CLX, которые при этилировании переходят в искомые метиновые соединения (CLXII). Эти синтезы описаны для соединений с X = S (CXLVII) [406] и X = O (CXLIX) [407].

Азацианин CLIII, представляющий интерес в качестве оптического отбеливателя, получают взаимодействием метасульфата 2-метилтио-3-метилбензотиазолия с аммиаком в присутствии оснований [408] или с метасульфатом 2-амино-3-метилбензотиазолия [409]. Часто предпочтение отдается реакции 3-метилбензотиазолонимида с метилсерной кислотой в высококипящем органическом растворителе [410].

### РАЗЛИЧНЫЕ ФЛУОРОФОРНЫЕ СИСТЕМЫ

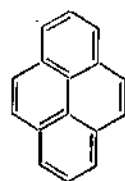
Помимо рассмотренных флуорофорных систем для производства оптических отбеливателей представляют интерес продукты замещения антрацена [415], 9-цианоантрацена [416], 2,9,10-трихлорантрацен [417], а также продукты замещения пирена и диметилового эфира гидрохинона [418]. Из гетероциклических соединений рекомендованы производные дигидропириндикарбоновых кислот (CLXIII) [419], амиды диаминопириндикарбоновых кислот (CLXIV) [420] и производные диаминопиразиндикарбоновых кислот (CLXV) [421], а также ариазольные (CLXVI) [422], 4,5-диарилимидазолонные (см. стр. 404), диазольные (CLXVII) [423], диарилтиофеновые соединения (CLXIII) [424] и диарилфурановые производные с аукеохромами в качестве заместителей (CLXIX) [425]. Из ароматических конденсированных гетероциклических систем необходимыми для оптического отбеливания флуоресцентными свойствами обладают пиролохинолины (см. стр. 405), дибензотиофендиоксиды с заместителями в 2- и 7-положениях (см. стр. 407) и 2-фенилбензотиофендиоксиды [426].



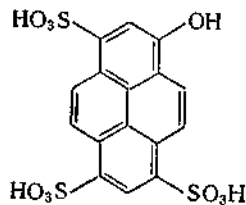
### ПИРЕНЫ

Пирен (CLXX) представляет собой единственный полициклический ароматический углеводород, который дает великолепный флуоресцентный эффект при введении аукохромных групп ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ). Так, 1-гидрокси-3,6,8-трисульфокислота (пиранин) (CLXXI), образующаяся из пирен-1,3,6,8-тетрасульфокислоты и

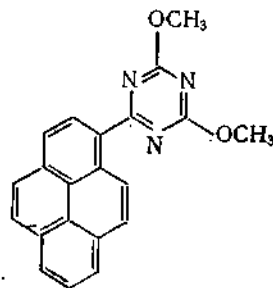
щелочи, обладает очень интенсивной зеленоватой флуоресценцией [427, 428].



CLXX



CLXXI



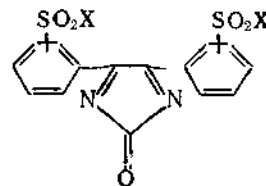
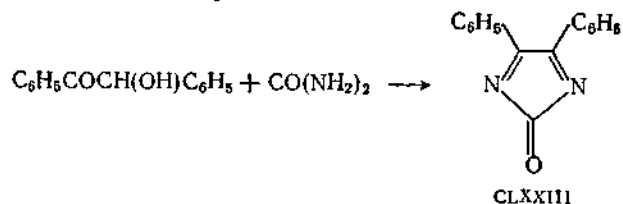
CLXXII

Взаимодействие пирена с 2,4-диметоксихлортриазиним в условиях реакции Фриделя — Крафтса даже при комнатной температуре приводит к получению 2-пирен-1-ил-4,6-диметокси-1,3,5-триазина (CLXXII), отличающегося интенсивной синей флуоресценцией. Это соединение обладает чрезвычайной стабильностью и нашло применение для отбеливания полиэфирных волокон [429].

#### 4,5-ДИАРИЛИМИДАЗОЛЫ

Во время второй мировой войны фирма IG выпустила Бланкофор WT для оптического отбеливания шерсти и шелка. В отличие от оптических отбеливателей — производных триазиламино-стильбендисульфокислоты, Бланкофора В и Бланкофора R, образующихся из ДАС и фенилизоцианата [430], Бланкофор WT обнаруживает заметное сродство к полиамидам.

Бланкофор WT представляет собой продукт сульфирования CLXXIV [431] 4,5-дифенилимидазола (CLXXIII), получающегося в результате конденсации бензонна с мочевиной в кипящей ледяной уксусной кислоте [432]



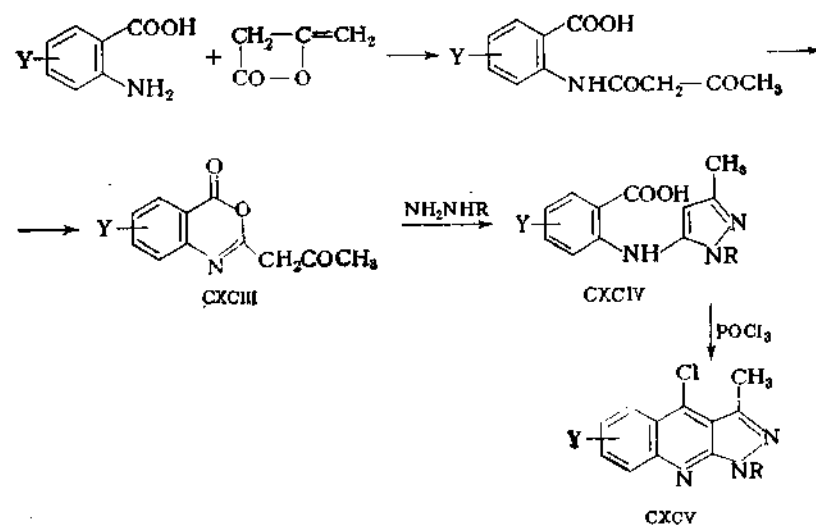
CLXXIV. X=OH  
CLXXV. X=NR<sub>2</sub>

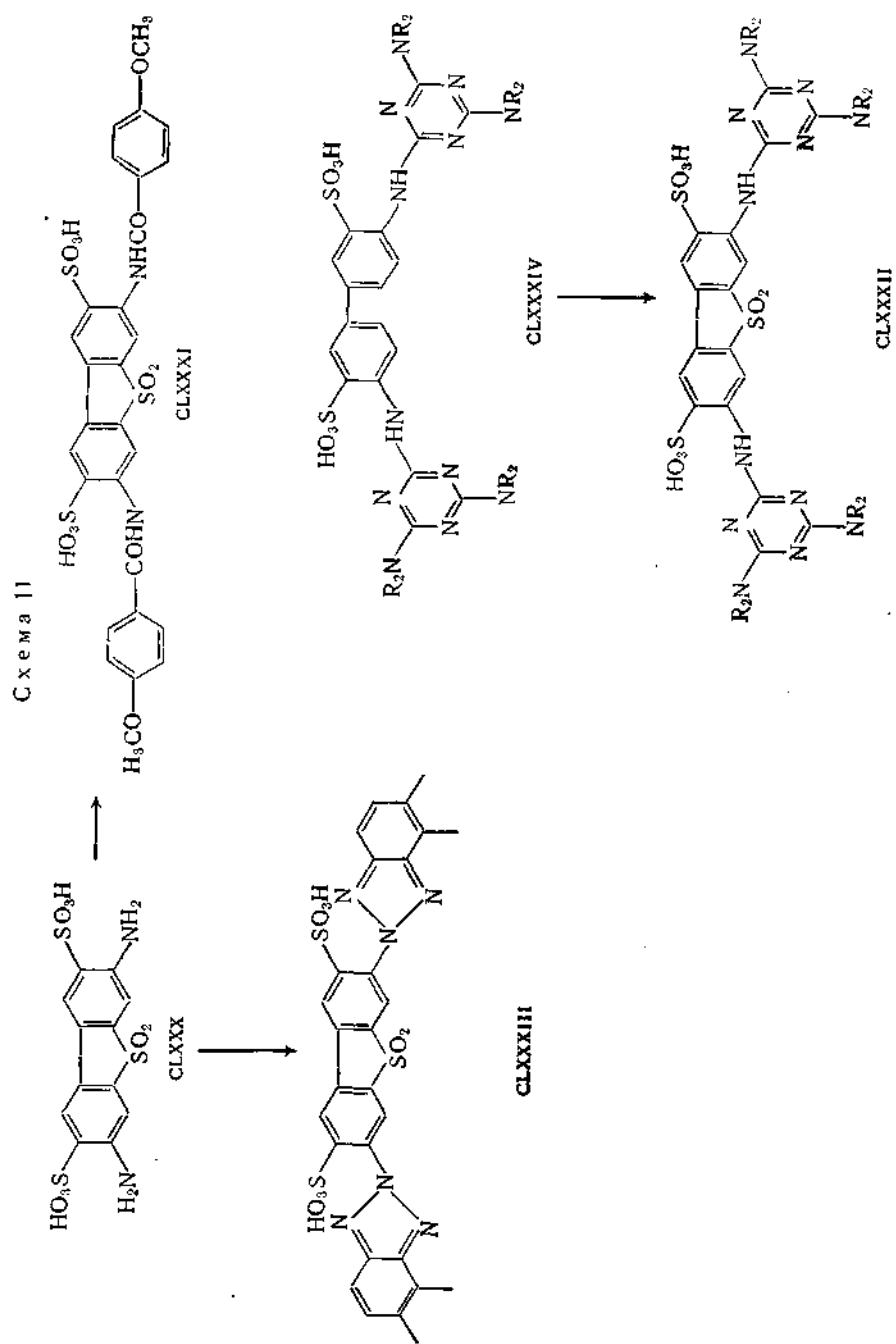
Флуоресцентное отбеливание шерсти имеет лишь небольшое значение, отбеливание синтетических полиамидов успешнее осуществляется с помощью производных других флуорофорных систем, например пиразолиновой. Поэтому Бланкофор WT (Ультрафор WT) представляет сейчас только исторический интерес. Моно- и дициклогексиламиновые соли дисульфокислоты CLXXIV [433] и ее амиды (CLXXV) [434] также не являются ценными промышленными продуктами.

#### ПИРАЗОЛОХИНОЛИНЫ

Среди конденсированных гетероциклических производных пиразоло(3,4-*b*)хиолиновые соединения (СХСV) [435] отличаются интересными колористическими свойствами в качестве оптических отбеливателей для текстильных материалов из полиэфиров и ацетатов целлюлозы. Они легко получают при обработке *o*-карбоксофениламинопиразолов (СХСIV) хлоркислородом фосфора, фосгеном, хлористым тионилом или пентахлоридом фосфора. Пиразольные производные СХСIV, в свою очередь, образуются из оксазионов СХСIII, которые могут быть получены обработкой *o*-карбоксоарилитов ацетоуксусной кислоты дегидратирующими агентами, например уксусным ангидридом [436] (схема 10).

Схема 10





## БЕНЗИДИНСУЛЬФОНЫ

Недостаточная устойчивость к гипохлориту оптических отбеливателей группы 4,4'-ацлламиностильбен-2,2'-дисульфокислоты послужила толчком к развитию *N,N'*-бисацильных производных 3,7-диаминодибензотиофендиоксип-2,8-дисульфокислоты [бензидинсульфондисульфокислоты — БСДС (CLXXX) [437]. Подобно ДАС эта диаминодисульфокислота является распространенным промежуточным продуктом для производства азокрасителей. С целью ее получения используют реакции сульфирования бензидина [438] или бензидинсульфокислоты [439]; выделяют ее обычно в виде соли с триэтиламинном [440]. Из ацильных производных БСДС наибольший технический интерес представляет *N,N'* бис(*n*-метоксибензил)-БСДС (CLXXXI) — Калкофлор белый 5В [441]. Соли *N,N'*-бис(*n*-фенилбензоил)-БСДС [442] также являются ценными оптическими отбеливателями.

Преимущества ацильных производных как устойчивых к действию хлора оптических отбеливателей для хлопчатобумажных текстильных материалов и нейлона ярче всего проявляются при использовании их в смесях с детергентами [443]. Ацилирование БСДС 4-метоксибензоилхлоридом протекает менее гладко, чем ацилирование ДАС. Полностью проацилировать ее можно лишь в пиридине или при использовании триалкиламмониевой соли БСДС в неполярном растворителе [444].

Продолжая аналогию с ДАС, следует отметить, что *N,N'*-триацильные производные БСДС [445], например CLXXXII и бис(арилтриазолил)-БСДС [446], например CLXXXIII, также являются флуоресцентными отбеливающими агентами (схема II). Поскольку БСДС ацилируется лишь с трудом, оптические отбеливатели типа CLXXXII не могут быть получены по реакции с цианурхлоридом. По методу [445] бистриазиниламинодифенильные соединения (CLXXXIV) обрабатывают олеумом [437]. Реакция ацилирования бензидиндисульфокислоты цианурхлоридом проходит более гладко.

Соединения рассматриваемой серии не получили, однако, такого же промышленного распространения, как производные ДАС.

## ПРИМЕНЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ОТБЕЛИВАТЕЛЕЙ

В выпускных формах препаратов для оптического отбеливания активное вещество обычно сильно разбавлено наполнителями. Поэтому представляет интерес точное определение его концентрации. Поскольку применение титриметрических методов возможно не всегда [447], предпочтение отдается оптическим методам.

Часто используется простой, но неточный способ визуального сравнения интенсивности флуоресценции определяемого раствора и

серии растворов того же оптического отбеливателя с известными концентрациями. Нанесение капель сравниваемых растворов на бумагу облегчает сравнение и увеличивает точность оценки. Хотя интенсивность флуоресценции растворов может быть измерена с помощью спектрофотометра, этот метод имеет небольшое практическое значение из-за незначительности измеряемых величин.

Наибольшая точность определения концентрации оптических отбеливателей в растворах может быть достигнута с помощью измерения экстинкции УФ-поглощения при  $\lambda_{\max}$  \*. Необходимо иметь в виду, что разбавленные растворы флуоресцентных отбеливающих агентов чувствительны к действию света. Во избежание нежелательных эффектов рекомендуется проводить измерения не при максимумах поглощения, а в изобестических точках [448].

Способы применения оптических отбеливателей в принципе не отличаются от общеизвестных методов крашения [449]. Флуоресцентные отбеливающие агенты используются для обработки природных (хлопок, шерсть, шелк, волосы), искусственных (вискоза, ацетаты целлюлозы) и синтетических (полиамиды, полиуретаны, полиакрилонитрил, а также сополимеры с винилхлоридом и винилацетатом, полипропилен, полиэфиры) волокон, бумаги, пластических масс и красок [450] \*.

Подобно обычным красителям оптические отбеливающие агенты классифицируются в соответствии с их отношением к субстратам на прямые (субстантивные для хлопка) кислотные, основные и катионные, а также дисперсные [451].

Для отбеливания хлопка преимущественно используются бис-триазинильные производные 4,4'-диаминотильбен-2,2'-дисульфокислоты. Все они представляют собой субстантивные отбеливатели и применяются также в производстве бумаги (обработка готовой бумаги и введение в пульпу) и регенерированной целлюлозы (вискозы). Производные ДАС и цианурхлорида пригодны также для оптического отбеливания шерсти и шелка из кислых ванн. Однако предпочтение отдается кислотным отбеливателям (содержащим сульфогруппы), обладающим небольшим сродством к хлопку, или основным отбеливателям (содержащим аминогруппы) из кумаринового или пиразолинового рядов. Вообще шерсть реже подвергают оптическому отбеливанию, чем целлюлозные материалы. Причинами являются малая светопрочность «выкрасок» и фотосенсибилизация шерсти при оптическом отбеливании.

Для обработки вторичного ацетата и триацетата целлюлозы выбираются главным образом такие дисперсные оптические отбеливатели, которые обладают хорошей растворимостью в сложных

\* О применении отбеливателей в производстве искусственной кожи и пленочных материалов см. Савельева В. И., Левин А. С. и др. «Кожевенно-обувная промышленность», 1976, № 8, с. 23. — Прим. ред.

эфирах. Флуоресцентное отбеливание волокон из полиакрилонитрила и сополимеров акрилонитрила с винилхлоридом и винилацетатом осуществляется с помощью дисперсных, основных и особенно катионных отбеливателей всех типов, не содержащих сульфогрупп. Отбеливающие агенты для синтетических полиамидов должны отвечать тем же требованиям, какие предъявляются к отбеливателям для шерсти. Кроме того, для обработки полиамидных материалов пригодны соединения, действующие из нейтральных ванн. Полиэфирные волокна отбеливаются соединениями всех флуорофорных систем, за исключением производных 1,3-дифенилпиразолина. Основные пути преодоления трудностей крашения полиэфиров — повышение степени дисперсности и использование высокотемпературных методов (100—250 °С) [452].

Белизна пластических масс и лакокрасочных материалов может быть повышена с помощью лишь таких оптических отбеливателей, которые обладают достаточной растворимостью в этих продуктах.

Одной из важных проблем текстильной промышленности является совмещение операции оптического отбеливания с другими отделочными процессами. Поэтому флуоресцентные отбеливатели используют в сочетании с детергентами, умягчителями [453], средствами химической чистки и синтетическими смолами, придающими изделиям несминаемость [454] \*.

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТА ОПТИЧЕСКОГО ОТБЕЛИВАНИЯ

Обычным методом определения степени белизны является визуальное сравнение материалов, обработанных флуоресцентными отбеливающими агентами. Опытный колорист в состоянии обнаружить очень незначительные различия в оттенках и яркости белого цвета. Не удается, однако, установить определенную связь между степенью белизны и концентрацией оптического отбеливателя на субстрате. Невозможно также учесть особенности субъективного восприятия различных наблюдателей [455]. Для получения надежной информации об эффекте отбеливания введены «шкалы белизны» [456]. Они состоят из серий материалов (бумага, хлопок, шерсть, полиамид 6, полиамид 66, полиэфирное волокно) с различными концентрациями отбеливателей, в которых градация белизны, согласно объективным методам определения (по интенсивности флуоресценции), приблизительно равная [455].

Для облегчения численного выражения степени белизны фирма Ciba ввела специальную шкалу [457]. Она разделена на 12 степе-

\* О применении оптических отбеливателей см. Емельянов А. Г. Оптические отбеливающие вещества и их применение в текстильной промышленности. М., «Легкая индустрия», 1971, 256 с. — Прим. ред.

ней, каждая из которых отличается от предыдущей на 20 единиц. Окраска окиси магния принята за 100:

Степень белизны . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Оценка . . . . .	10	30	50	70	90	110	130	150	170	190	210	230

Образцы 1—4 содержат уменьшающиеся количества желтого пигмента, образец 5 не содержит ни красителя, ни отбеливателя, в состав образцов 6—12 входит светопрочный отбеливатель.

## АНАЛИЗ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ОТБЕЛИВАЮЩИХ АГЕНТОВ

Как и в случае красителей, присутствие оптических отбеливателей в неизвестной смеси веществ или на субстрате может быть обнаружено по внешнему виду. Под УФ-лампой они легко узнаются по сине-зеленой или синей флуоресценции. Для аналитического определения существует несколько надежных тестов, основанных на колористических, физических и химических методах.

Колористические тесты позволяют получить ценную информацию о строении неизвестного оптического отбеливателя. Оптическое поведение представляет меньший интерес для аналитических целей. ИК-, ЯМР- и масс-спектры в сочетании с результатами определения молекулярной массы, температуры плавления, химического и хроматографического анализов дают возможность однозначно установить структуру отбеливающего агента.

Выбор метода анализа зависит от того, имеется ли в наличии достаточное количество вещества, которое после очистки может быть подвергнуто химическому или спектрометрическому анализу, или приходится иметь дело с образцом обработанного оптическим отбеливателем материала или детергента, содержащего неизвестный отбеливатель. В последнем случае, т. е. когда количество подлежащего идентификации соединения очень мало, хроматография имеет несомненные преимущества как наиболее простой и эффективный метод анализа. Необходимое количество вещества (2—5 мкг) может быть экстрагировано из образца текстильного материала или бумаги массой в 0,5 г смесями вода — пиридин (1:1) или монометиловый эфир этиленгликоля — аммиак (7:3). Экстракцию образца детергента целесообразно проводить холодным метанолом.

Наиболее убедительным доказательством предполагаемой структуры является установление идентичности анализируемого соединения с контрольным отбеливателем известного строения. В случае новых оптических отбеливателей вещество для сравнения должно быть синтезировано.

## КОЛОРИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД

Изучив красящие свойства анализируемого оптического отбеливателя, можно значительно ограничить круг предполагаемых структур. Обычно исследуют сродство к различным типам волокон [458] (хлопок, полиамиды, ацетаты целлюлозы, полиэфиры, полиолефины, полиакрилонитрил) в зависимости от значения pH, температуры и содержания соли в красильной ванне, а также прочностные свойства, главным образом устойчивость к действию химических отбеливателей.

В случае, когда анализируемый отбеливатель нанесен на субстрат, используют капельные реакции [459] с применением серной и соляной кислот, едкого натра, гипохлорита натрия и азотистой кислоты [460].

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

За последние годы хроматография получила широкое распространение как быстрый и надежный метод анализа оптических отбеливателей [461—465]. Хроматография в присутствии контрольных соединений известного строения позволяет идентифицировать неизвестные продукты. Стандартные носители и элюентные системы приведены в табл. IV. 24 [466, 467].

Таблица IV. 24

Системы для хроматографии оптических отбеливателей

Носители	Элюенты (объемные части)
Бумага 2045а *	ДМФ, бутанол, метанол, аммиак, вода (35:50:10:5:20)
Бумага 2043*	Бутилацетат, пиридин, вода (30:40:30); тетрагидрофуран, вода (25:75)
Кизельгель G [467]	Гексанол, пиридин, этилацетат, метанол, аммиак (5:5:5:3:5); бензол, хлороформ (4:6); хлористый метилен; изоамилацетат, метанол, ацетон, аммиак (50:20:20:10)
Полиамид	Метанол, аммиак, вода (10:4:1); метанол, 6 н. HCl (10:2)

\* Шлейхер и Шюльц, ФРГ.

Идентичность неизвестного оптического отбеливателя и контрольного соединения может считаться доказанной, если их  $R_f$  не отличаются в трех системах элюентов с различными значениями pH. С помощью этого метода могут быть обнаружены даже небольшие различия в строении амминых, спиртовых или фенольных фрагментов молекул оптических отбеливателей — производных ДАС и цианурхлорида, а также различия в положении заместителей. Незначительные структурные различия вызывают заметные изменения в скорости миграции *цис-транс*-изомеров стильбеновых или псдобных им соединений [463].

## ЛИТЕРАТУРА

1. ASTM. Am. Dyestuff Repr., 303 (1968). — 2. M. Pestemer, A. Berger, A. Wagner. SVF Fachorgan Textilveredlung, 19, 420 (1964). — 3. T. Maruyama, D. Kobayashi, N. Kuroki, K. Konishi, Kogyo Kagaku Zasshi, 68, 1707 (1965); CA, 64, 11352d (1966). — 4. К. Венкатараман. Химия синтетических красителей. Т. I. Л., Госхимиздат, 1956, с. 359—360. — 5. J. Ruznak, A. Szekeley. Melliland Textilber., 42, 923 (1961). — 6. J. Lanter. J. Soc. Dyers Colourists, 82, 127 (1966). — 7. J. Lanter. SVF Fachorgan Textilveredlung, 19, 474 (1964). — 8. E. Lippert. Angew. Chem., 75, 695 (1961). — 9. T. Forster. Fluoreszenz organischer Verbindungen. Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951; I. B. Beriman. Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. Academic Press, N. Y., 1965; E. L. Wehry, L. B. Rogers. Fluorescence and Phosphorescence of Organic Molecules. In: Fluorescence and Phosphorescence Analysis (D. M. Hercules, ed.), pp. 81—143. Wiley (Interscience), N. Y., 1966. — 10. F. B. Ahrens. Samml. chem. Vortr., 8, 1—102 (1907).

11. R. Meyer. Z. physik. Chem., 24, 468 (1897). — 12. T. Forster. In: Houben-Weyl. 4 Aufl., Bd. 3, Teil 2, S. 487. Thieme, Stuttgart, 1955. — 13. J. Kurz. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 67, 792 (1966). — 14. R. W. Pohl. Optik und Atomphysik. Berlin, 1958; W. Finkelburg. Einführung in die Atomphysik. Springer, Berlin, 1962. — 15. Герм. пат. 676103. — 16. P. Pfeiffer, S. Sergiewskaja. Ber., 44, 1110 (1911). — 17. O. Fischer, E. Hepp. Ber., 26, 2232 (1893). — 18. F. Bell, D. W. Waring. J. Chem. Soc., 1025 (1948). — 19. W. G. Toland, Jr. J. Am. Chem. Soc., 75, 2263 (1953); California Res. Corp., пат. США 2610191. — 20. G. пат. США 3332981; J. Pirkel, чех. пат. 87680; CA, 54, 9312c (1960).

21. Gy. пат. США 2713057; 2784184; пат. ФРГ 942395. — 22. Gy. пат. ФРГ 846849. — 23. Gy. пат. ФРГ 1065838; G. пат. США 2821550. — 24. H. Meerwein, E. Buchner, K. van Emster. J. prakt. Chem., [2] 152, 237 (1939); C. S. Rondstedt, Jr. Org. Reactions, 11, 189 (1960). — 25. Houben-Weyl, 4th ed., Vol. 10, Part 3, p. 171. Thieme, Stuttgart, 1955. — 26. J. Dobas, J. Pirkel, чех. пат. 90124; CA, 54, 25858e (1960); R. R. Davies, H. H. Hodgson, J. Soc. Chem. Ind., 62, Trans. 90 (1943). — 27. V. Hanousek, J. Pirkel, J. Dodas, чех. пат. 89439/1962; CA, 59, 11707e (1963). — 28. Gy. пат. 717889. — 29. Gy. пат. США 2713057. — 30. G. пат. ФРГ 1220381; FW, пат. ФРГ 1209119.

31. Gy. пат. США 2970611; пат. ФРГ 1052405. — 32. Gy. бельг. пат. 532585. — 33. G. пат. ФРГ 1218436. — 34. F. Ullmann, M. Geschwind. Ber., 41, 2296 (1908). — 35. Houben-Weyl, 4 Aufl., Bd. X, Teil 3, S. 425. Thieme, Stuttgart, 1965. — 36. IG, герм. пат. 695404. — 37. I. Cepinasky, V. Slavik, L. Nemas e. a. Collect. Czech. Chem. Commun., 33, 100 (1968). — 38. M. P. Schmidt, A. Hagenbocker. Ber., 54, 2199 (1921). — 39. К. герм. пат. 338926. — 40. FW, пат. ФРГ 1209119.

41. J. Pirkel, чех. пат. 102169; CA, 59, 792a (1963). — 42. J. Dobas, чех. пат. 88252; CA, 55, 7856g (1964). — 43. A. Michaelis, H. Schuhmacher. Ann. Chem., 274, 251 (1893); A. Michaelis, G. Erdmann. Ber., 28, 2192 (1895); O. N. Witt, G. Schmitt. Ber., 27, 2374 (1894); K. von Auwers. Ber., 71, 604 (1938). — 44. Gy. швейц. пат. 272221. — 45. Gy. пат. ФРГ 836642; пат. США 2547910; 2657225; фр. пат. 993307. — 46. BASF, пат. ФРГ 1108219. — 47. U. Schollkopf. Angew. Chem., 71, 260 (1959); A. Maerker. Org. Reactions, 14, 270 (1964). — 48. T. W. Campbell, R. N. McDonald. J. Org. Chem., 24, 1251 (1959). — 49. BASF, пат. ФРГ 1112072. — 50. BASF, пат. ФРГ 1108219.

51. Pilot Chem., англ. пат. 1043501. — 52. Houben-Weyl, 4 Aufl., Bd. 6, Teil 2, S. 639. Thieme, Stuttgart, 1963. — 53. G. Drefahl, G. Plotner, A. Ziegler. Chem. Ber., 96, 2775 (1962). — 54. A. E. Siegrist. Helv. Chim. Acta, 50, 906 (1967). — 55. CIBA, авт. свид. Нидерл. 6615211. — 56. S. Petersen. Angew. Chem., 61, 17

(1949); H. Gold. SVF Fachorgan Textilveredlung, 19, 416 (1964). — 57. К. Венкатараман. Химия синтетических красителей. Т. I. Л., Госхимиздат, 1956, с. 722—723. — 58. ICI, пат. США 2089413. — 59. Lever Brothers & Unilever, пат. США 2528323; англ. пат. 596524. — 60. К. Венкатараман. Химия синтетических красителей. Т. I. Л., Госхимиздат, 1956, с. 713.

61. Gy. пат. США 2521665. — 62. S, швейц. пат. 318441. — 63. Unilever, пат. США 2643197/9. — 64. CCC, пат. США 2468431; 2671690; 2580234. — 65. G, пат. США 2581059. — 66. DuP, пат. США 2626926; 2635113; 2581057. — 67. Proctor & Gamble, англ. пат. 663919. — 68. DuP, пат. США 2643187/8. — 69. R. S. Long. Proc. Perkin Centennial 1945—1956 (H. F. White Jr., ed.), p. 416 (1956). — 70. D. W. Hein, E. S. Pierce. J. Am. Chem. Soc., 76, 2725 (1954); пат. США 2681926; 2688617.

71. O. Uhl. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 53, 545 (1951). — 72. Gy. пат. ФРГ 825404. — 73. IG, герм. пат. 731558; бельг. пат. 440622; CIBA пат. ФРГ 870146; 882704. — 74. A. Yabe, M. Hayashi, Kogyo Kagaku Zasshi, 63, 987 (1960); CA, 60, 10860d (1964). — 75. CCC, пат. США 2841613. — 76. Gy. пат. США 2762802; пат. ФРГ 1001273. — 77. J. H. P. Tyman. J. Soc. Dyers Colourists, 82, 102 (1966); Gy. англ. пат. 1031750. — 78. S. Coffey. J. Chem. Soc., 3221 (1926). — 79. C. K. Banks. J. Am. Chem. Soc., 66, 11271771 (1941); 68, 944 (1946). — 80. H. Zollinger. Angew. Chem., 73, 132 (1961).

81. CIBA, фр. пат. 1229750. — 82. J. R. Dudley, J. T. Thurston, F. C. Shaefer, D. Hom-Hansen. J. Am. Chem. Soc., 73, 2989 (1951). — 83. FW, англ. пат. 943639. — 84. FBy, пат. ФРГ 1250830. — 85. Gy. пат. ФРГ 1207296; R. Meckel. Textile-Praxis, 737, 1032 (1961). — 86. M. Hayashi, A. Yabe. Kogyo Kagaku Zasshi, 63, 991 (1960); CA, 60, 12138h (1964). — 87. FBy, пат. ФРГ 1100583. — 88. P. S. Stensby. Soap Chem. Specialities, 43, April 4 (1967). — 89. J. G. Villaume. Soap Chem. Specialities, 44, 70 (1968). — 90. G. N. Lewis, T. T. Masel, D. Lipkin. J. Am. Chem. Soc., 62, 2973 (1940).

91. H. Theidel. Melliland Textilber., 514 (1964). — 92. B. Г. Бонаров. Зав. лаб., 28, 1454 (1962); CA, 59, 9470g (1963). — 93. Y. Soyato. Shokuhin Eiseigaku Zasshi, 2, 56 (1961); CA, 56, 878d (1962). — 94. A. Wagner. SVF Fachorgan Textilveredlung, 19, 466 (1964). — 95. Gy. англ. пат. 1116619. — 96. Gy. пат. ФРГ 1219940. — 97. Sterling Drug Inc., бельг. пат. 680847. — 98. H. P. Klug, L. E. Alexander. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, p. 235 ff. Wiley, New York, 1954. — 99. F. Bell, D. H. Waring. J. Chem. Soc., 1025 (1948). — 100. P. Eitner, F. Krafft. Ber., 25, 2266 (1892); H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch. J. Spille. Ber., 89, 219 (1956); E. Smolins, L. Rapoport. In: The Chemistry of Heterocyclic Compounds: s-Triazine (A. Weissberger, ed.), p. 156 ff. Wiley (Interscience), New York, 1959.

101. CIBA, фр. пат. 1456944. — 102. R. Stolle. Ber., 32, 797 (1899); J. prakt. Chem., [2] 68, 130 (1903); FBy, пат. ФРГ 825111; CIBA, пат. ФРГ 932184. — 103. CIBA, фр. пат. 1445769. — 104. NSK, яп пат. 3134/64; CA, 61, 8449b (1964). — 105. FBy, пат. ФРГ 1008248. — 106. FBy, фр. пат. 1480699. — 107. Houben-Weyl, 4 Aufl., Bd. IX, S. 312. Thieme Stuttgart, 1955; H. Brettschneider, H. Rager. Monatsh. Chem., 81, 970 (1950). — 108. Houben-Weyl, 4 Aufl., Bd. X, Teil 3, S. 817. Thieme, Stuttgart, 1965. — 109. Houben-Weyl, 4 Aufl., Bd. X, Teil 3, S. 490. Thieme, Stuttgart, 1965; Isis-Chemie K. G. Пат. ФРГ 1226591. — 110. Герм. пат. 253334.

111. R. S. Shah, S. L. Bajna. Indian J. Chem., 1, 400 (1963). — 112. P. Kraus. Melliland Textilber., 10, 468 (1929). — 113. H. von Pechmann, C. Duisberg. Ber., 10, 2119 (1883). — 114. Англ. пат. 472473. — 115. H. Meyer. Англ. пат. 522672; Lever Brothers & Unilever. Англ. пат. 566810; 567716; Proctor & Gamble Comp., пат. США 2673186. — 116. CIBA, пат. США 2610152. — 117. S, пат. США

2791564. — 118. Фр. пат. 1025464. — 119. П. И. Петрович. Изв. АН СССР, Сер. физ., 27, 703 (1963); CA, 59, 9477h (1963). — 120. CIBA, англ. пат. 914719; пат. ФРГ 1222014.

121. Gy. пат. ФРГ 1098115; пат. США 3014041; Iford, англ. пат. 867592. — 122. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. 4 Aufl., Bd. 18, S. 438; E. Knoevenagel, F. Schroeter. Ber., 37, 4484—4496 (1904). — 123. FBy, пат. ФРГ 1090624; пат. США 2878138. — 124. П. И. Петрович. Авт. свид. СССР 165750; CA, 62, 10417a (1965). — 125. BASF, пат. ФРГ 1275983. — 126. FBy, пат. ФРГ 1205941; пат. США 3075966. — 127. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. 4 Aufl., Bd. 17, S. 374. — 128. Пат. США 2702296. — 129. R. von Walter. J. prakt. Chem., [2] 61, 194 (1900). — 130. W. Borsche, F. Streitberg. Ber., 37, 3156 (1904).

131. K. Brand, O. Loehr. J. prakt. Chem., [2] 109, 375 (1925). — 132. Org. Reactions, 1, 226, 233 (1942); Chem. Rev., 36, 4 (1945). — 133. R. Kuhn, D. Weiser. Ann. Chem., 600, 144 (1956). — 134. Angew. Chem., 69, 371 (1957). — 135. N. P. Buu-Hoi. J. Chem. Soc., 2130 (1950). — 136. W. H. Perkin. J. Chem. Soc., 21, 53 и 181 (1868). — 137. A. Oglialoro. Gazz. Chim. Ital., 9, 428 и 533 (1879); 20, 396 (1890); Chem. Zbl., p. 132, 230 (1880); p. 553 (1890). — 138. J. R. Johnson. Org. Reactions, 1, 210 (1942); M. Crawford, J. A. M. Shaw. J. Chem. Soc., 3435 (1953). — 139. W. Vorsche. Chem. Ber., 42, 3596 (1909); R. E. Buckles. J. Am. Chem. Soc., 70, 415 (1948); 73, 4972 (1951). — 140. E. Knoevenagel. In: Houben-Weil. 4 Aufl., Bd. VI, Teil 2, S. 640. Thieme, Stuttgart, 1963.

141. H. Meerwein, E. Buchner, K. van Emster. J. prakt. Chem., [2], 152, 189 (1939); Schering-Kahlbaum, англ. пат. 480617; герм. пат. 714573; C. S. Rondstedt. Org. Reactions, 11, 189 (1960); In: Houben-Weyl. 4 Aufl., Bd. X, Teil 3, S. 171. Thieme, Stuttgart, 1965. — 142. N. Oda. Yakugaku Zasshi, 82, 1185 (1962); CA, 59, 566d (1963). — 143. S. Kumar, J. L. Bose, S. Siddiqui. J. Sci. Ind. Res. (India), 11B, 81 (1952). — 144. DuP, пат. США 2701357; 2701296. — 145. FBy, пат. ФРГ 1089357; пат. США 3074963. — 146. FBy, пат. ФРГ 1249211; пат. США 3184459. — 147. S. швейц. пат. 441347; пат. США 3288804. — 148. CIBA, швейц. пат. 265707/8; 265713. — 149. Пат. ФРГ 946449. — 150. Houben-Weyl. 4 Aufl., Bd. VI, Teil 2, S. 64. Thieme, Stuttgart, 1963.

151. H. von Pechmann, O. Schwab. Chem. Ber., 32, 3693 (1899); CCC, пат. США 3008969. — 152. H. von Pechmann, O. Schwab. Chem. Ber., 32, 3696 (1899). — 153. CIBA, герм. пат. 923422; 963268; англ. пат. 735395; CCC, пат. США 2844599; 2903430; Pro-Nyl-Chem., пат. США 2692238; S. Pressner, пат. США 2915472. — 154. S, швейц. пат. 285144; CA, 47, 11763f (1953). — 155. CIBA, герм. пат. 842074; англ. пат. 741959; S, швейц. пат. 307298; герм. пат. 1070133; S. Pressner, пат. США 2730503; Saul & Co, пат. США 2791564. — 156. Nippon Kagaku Co., яп. пат. 2680; CA, 54, 12605g (1960); Warwick Chemical, англ. пат. 911104; CCC, пат. США 2844539; G, пат. США 2791563; Gevaert Photo Prod. N. V., англ. пат. 1052692. — 157. F. W. Bergmann. Chem. Rev., 35, 157 (1944). — 158. CCC, пат. США 3008969. — 159. В. И. Плакидин и др. Авт. свид. СССР 182730; CA, 66, 10847 (1967). — 160. CIBA, пат. ФРГ 963268.

161. G, пат. США 2791563; Nisso Chem. Ind. Co., яп. пат. 14929; CIBA, герм. пат. 923422. — 162. CIBA, швейц. пат. 320749; CCC, пат. США 2844539; Nihon Kagaku, яп. пат. 342680. — 163. G, герм. пат. 1151259; англ. пат. 735395. — 164. CCC, пат. США 2844539; Nihon Kagaku, яп. пат. 342680. — 165. Sandoz, англ. пат. 741959; швейц. пат. 307298. — 166. S. Pressner, пат. США 2730503. — 167. Warwick Chemical, англ. пат. 911104. — 168. S. Pressner, пат. США 2915472; Pro-Nyl, пат. США 2763618; 2692328. — 169. CCC, пат. США 2903430. — 170. Mitsubishi Rayon. Яп. пат. 3150/58.

171. SVF Fachorgan Textilveredlung, 18, 175, 693 (1963); M. Hayashi. Kasigaku Zasshi, 11, 252 (1960); 13, 136 (1961); CA, 55, 22834h (1961). — 172. Gy,

пат. США 3322794. — 173. Gy, пат. США 3356689. — 174. CCC, пат. США 2844594. — 175. Showa Chem. Ind., яп. пат. 18632/65; CA, 65, 7329h (1966). — 176. N. V. Subba Rao, V. Sundaramurthy. Proc. Indian Acad. Sci., A42, 249 (1955); CA, 50, 7797a (1956). — 177. FBy, фр. пат. 1425950; пат. США 3352885. — 178. N. P. Buu-Hoi. J. Chem. Soc., 2130 (1950). — 179. Gy, пат. ФРГ 1020636; пат. США 2881186; 2929822. — 180. E. Kobayashi T. Suzuki. Яп. пат. 11956/65; CA, 63, 16511e (1965); Eastman Kodak, фр. пат. 1443030.

181. Gy, пат. ФРГ 1096909; пат. США 2945033. — 182. FBy, пат. ФРГ 1245306; пат. США 3242177. — 183. Chafelaid Corp., пат. США 2855369; BASF, бельг. пат. 620722; N. A. Pater. Nuovo Cimento, [10] 5, 526 (1957). — 184. Davies-Young Soap, пат. США 2710285. — 185. G. Bargellini. Gazz. Chim. Ital., 57, 457 (1927); CA, 21, 2193 (1927); Atti Acad. Nazl. Lincei, [6] 8, 394 (1928). — 186. FBy, пат. ФРГ 1102694; пат. США 3351482. — 187. FBy, пат. США 3271412. — 188. Gy, швейц. пат. 405327; 419146; пат. США 3123617. — 189. FBy, англ. пат. 1049149. — 190. S, фр. пат. 1358820.

191. FBy, фр. пат. 1487745. — 192. FBy, англ. пат. 1113918. — 193. S, авт. свид. Нидерл. 6800021. — 194. H. Herwacka. Chemie der Dicarboxylverbindungen, p. 331. Springer, Berlin, 1950. — 195. Gy, фр. пат. 1320597. — 196. FBy, фр. пат. 1388469. — 197. Proctor & Gamble, пат. США 2616855; англ. пат. 661023. — 197a. FBy, англ. пат. 1087375. — 198. FBy, англ. пат. 1103531. — 199. L. Knorr. Ann. Chem., 238, 137 (1887). — 200. E. Fischer, E. Knoevenagel. Ann. Chem., 239, 194 (1887).

201. K. von Auwers e. a. Ber., 41, 4230 (1908); 42, 4411 (1909). — 202. L. Knorr, P. Duden. Ber., 26, 115 (1893). — 203. F. Straus. Ber., 51, 1457 (1918). — 204. H. Chase, J. M. Evans. J. Chem. Soc., 4825 (1964); A. Wagner, C. W. Schellhammer, S. Petersen. Angew. Chem., 78, 769 (1966). — 205. E. P. Kohler. Am. Chem. J., 42, 387 (1909). — 206. H. Schafer, B. Tollens. Ber., 39, 2186, 2888 (1906). — 207. B. Mannich. Ber., 55, 3510 (1922); Org. Reactions, 1, 303 (1942). — 208. K. von Auwers. Ber., 65, 833 (1932). — 209. К. Венкатараман. Химия синтетических красителей. Т. I. Л., Госхимиздат, 1956, с. 395. — 210. R. H. Wiley. J. Org. Chem., 28, 732 (1959).

211. O. Neunhoffer, D. Rosahl. Ber., 88, 1123 (1955); Z. Elektrochem., 57, 81 (1953). — 212. S. R. Sandler, K. C. Tsou. J. Chem. Phys., 39, 1062 (1963). — 213. Iford, англ. пат. 669589; 669590; 669591. — 214. Iford, пат. ФРГ 1023445. — 215. Gy, австр. пат. 260924. — 216. HWL, фр. пат. 1453061. — 217. FBy, пат. ФРГ 1104483; пат. США 2879174. — 218. Unilever, англ. пат. 883826. — 219. FBy, пат. ФРГ 1080963. — 220. FBy, пат. США 3135742.

221. FBy, англ. пат. 906960; пат. США 3131079. — 222. Gy, швейц. пат. 415535. — 223. FBy, бельг. пат. 629875. — 224. HWL, бельг. пат. 609589. — 225. FH, фр. пат. 1354629. — 226. FH, фр. пат. 1449163. — 227. Iford, пат. США 2610969; G. F. Duffin, D. Kendall. J. Chem. Soc., 408 (1954). — 228. R. Huisgen. Tetrahedron Letters, 17, 3 (1962). — 229. N. A. F. Gladstone, R. O. C. Norman. J. Chem. Soc., C., 1536 (1966). — 230. R. Loquin, R. Hellman. Compt. Rend., 185, 1477 (1927); Bull. Soc. Chim. France, 45, 541 (1929).

231. L. C. Raiford, E. L. Hill. J. Am. Chem. Soc., 55, 1125 (1933). — 232. J. Arteni. Чех. пат. 114790; CA, 64, 9655 (1966). — 233. M. Wolff. Przemysl Chem., 41, 389 (1962); CA, 58, 2413d (1963). — 234. «Ullmann», Vol. 16, p. 591. — 235. М. М. Дашевский. ЖОХ, 25, 2485 (1955); CA, 50, 9356b (1956). — 236. M. Okazaki. Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, 14, 355, 395, 455, 504, 558 (1956); CA, 51, 8050h (1957). — 237. C. F. Allen. J. Am. Chem. Soc., 74, 5801 (1952). — 238. Selden Comp., пат. США 1919889. — 239. IG, герм. пат. 602944; англ. пат. 402309; G, пат. США 2006017. — 240. CCC, пат. США 2418373; G, пат. США 1887797.



241. А. П. Калишин. ЖОХ, 29, 3048 (1959); СА, 54, 13073h (1960). — 242. G. пат. США 1836529. — 243. G. пат. США 2600080; BASF, пат. ФРГ 1023169. — 244. BASF, пат. ФРГ 1068260; G. пат. США 2600080; BASF, пат. ФРГ 1005971; 1046622. — 245. T. Kasai, англ. пат. 1003083; яп. пат. 1003084; пат. США 3310564. — 246. MCI, яп. пат. 14431/65; СА, 64, 2206e (1966). — 247. W. Bradley, F. W. Rexton. J. Chem. Soc., 4432 (1954). — 248. MCI, фр. пат. 1344883. — 249. MCI, англ. пат. 963019. — 250. S. Nichizaki, Nippon Kagaku Zasshi, 86, 696 (1965); СА, 64, 3321e (1966).

251. K. Yasuda. Nippon Kagaku Zasshi, 80, 960 (1959); СА, 53, 21165h (1959). — 252. CIBA, пат. ФРГ 883286; англ. пат. 588792; 600696; 623428; пат. США 2463264; 2488289. — 253. A. Landolt. Textil Rundschau, 8, 339 (1953). — 254. P. Эльдерфильд. В кн.: Гетероциклические соединения. Т. V. М., ИЛ, 1961, с. 211, 341, 409. — 255. A. Ladenburg. Ber., 8, 677 (1875); 9, 1525 (1876). — 256. R. Walter, T. von Pulawski. J. prakt. Chem., [2] 59, 251 (1899). — 257. H. L. Wheeler. Am. Chem. J., 17, 400 (1895). — 258. J. H. Ransom. Am. Chem. J., 23, 17 (1900). — 259. W. O. Pool, H. J. Harwood, A. W. Ralston. J. Am. Chem. Soc., 59, 178 (1937). — 260. R. L. Shriner, R. W. Upson. J. Am. Chem. Soc., 63, 2277 (1941); M. A. Phillips. J. Chem. Soc., 2393 (1928).

261. CIBA, пат. США 2488094. — 262. J. B. Wright. Chem. Rev., 48, 398 (1951). — 263. CIBA, пат. ФРГ 1238873. — 264. CIBA, пат. ФРГ 1166197. — 265. L. C. Galatis. J. Am. Chem. Soc., 70, 1967 (1948). — 266. CIBA, пат. ФРГ 1044555. — 267. F. Uhlig. Angew. Chem., 66, 435 (1954); CCC, пат. США 2985661. — 268. CIBA, пат. ФРГ 1040555. — 269. R. A. B. Copland, A. R. Day. J. Am. Chem. Soc., 65, 1072 (1943); BASF, пат. ФРГ 1201354; фр. пат. 1361778. — 270. FH, фр. пат. 1358895.

271. Naukai Kaken Kogyo, яп. пат. 9791/67; СА, 68, 31051a (1968); CIBA, пат. США 3268543; швейц. пат. 437314. — 272. CCC, бельг. пат. 656224. — 273. CIBA, пат. ФРГ 1281385; 1238431; CCC, пат. США 3158610. — 274. MDW, яп. пат. 29450/64; СА, 62, 14866g (1965); фр. пат. 1336949. — 275. CIBA, пат. ФРГ 1051855; 1119865. — 276. FH, фр. пат. 1444004. — 277. NSK, фр. пат. 1411999. — 278. CIBA, пат. ФРГ 1232932. — 279. FH, фр. пат. 1358895. — 280. CFM, пат. ФРГ 893792.

281. CIBA, пат. ФРГ 841752; 893286; 1109177. — 282. Toyo Rayon, яп. пат. Publ. NO 18406/67; Appl. NO 37545/62; 5.3.62./22.9.62. — 283. CIBA, пат. ФРГ 1086237. — 284. CIBA, пат. ФРГ 1268097. — 285. CIBA, фр. пат. 1467750. — 286. CIBA, авт. свид. Нидерл. 6511364. — 287. CIBA, пат. ФРГ 1039064. — 288. MDW, яп. пат. 10512/66; СА, 66, 11875c (1967). — 289. CIBA, пат. ФРГ 1117125. — 290. Eastman Kodak, бельг. пат. 648984; швейц. пат. 421964.

291. W. Theilacker. J. prakt. Chem., [2] 153, 54 (1939). — 292. Nisso Chem. Ind., яп. пат. 24643/64; СА, 63, 11566h (1965). — 293. НИОПНК, авт. свид. СССР 186489; СА, 66, Но, 702k (1967). — 294. CIBA, бельг. пат. 559677. — 295. CFM, пат. ФРГ 893792; 855404. — 296. MDW, яп. пат. 7257/67; СА, 67, 55171v (1967). — 297. CIBA, пат. ФРГ 1134989. — 298. MDW, яп. пат. 5180/64; СА, 61, 16210c (1964). — 299. Osaka Seika, яп. пат. 7258/67; СА, 67, 55172w (1967). — 300. E. C. Wagner. J. Org. Chem., 9, 31 (1944).

301. CIBA, бельг. пат. 611489. — 302. Kodak-Pathe, фр. пат. 1378455. — 303. E. C. Wagner. J. Org. Chem., 5, 133 (1940). — 304. H. Green, A. R. Day. J. Am. Chem. Soc., 64, 1167 (1942). — 305. C. Kelley, A. R. Day. J. Am. Chem. Soc., 67, 1074 (1945). — 306. Sterling Drug, пат. США 2937148. — 307. NSK, бельг. пат. 653181. — 308. CCC, авт. свид. Нидерл. 6413676. — 309. HCC, яп. пат. Publ. NO 6233/64; 27.3.62./25.64. — 310. Пат. США 3147253.

311. CIBA, пат. ФРГ 1205970; 1232922. — 312. MDW, яп. пат. 13504/65; СА, 64, 9858b (1966). — 313. Osaka Seika Ind., яп. пат. 2630/64; СА, 61, 3242d

(1964). — 314. F. F. Stephens, J. F. Bower. J. Chem. Soc., 1722 (1950). — 315. W. Traube, W. Nithaek. Chem. Ber., 39, 229 (1906). — 316. H. Green, A. R. Day. J. Am. Chem. Soc., 64, 1169 (1942). — 317. Meisei Kagaku, яп. пат. 18530/61; СА, 57, 9858e (1962). — 318. CCC, пат. США 3341529. — 319. T. Maruyama. Bull. Univ. Osaka Prefect., A13, 75 (1964). — 320. IG, репр. пат. 676103.

321. CIBA, пат. ФРГ 1201953; фр. пат. 1228524. — 322. FH, фр. пат. 1506801; CIBA, фр. пат. 1511691. — 323. CCC, пат. США 2793192. — 324. S. Bartkowicz. Zeszyty Nauk. Politech. Lodz Chem., 4, 83 (1956); СА, 51, 1613f (1957). — 325. CIBA, пат. ФРГ 1205970; CCC, пат. США 3183231; 3167563. — 326. FBy, пат. ФРГ 911368; Daito Chem. Ind., яп. пат. 26489/63; СА, 60, 16030f (1964); DuP, пат. США 2713054/6; 2720528; 2733247; 2700044. — 327. CIBA, англ. пат. 1115274. — 328. VGF, пат. ФРГ 1088456. — 329. Mitsui Kagaku Kogyo Kabushiki Kasha, пат. ФРГ 1210764. — 330. FH, фр. пат. 1358895.

331. FH, фр. пат. 1397629. — 332. FH, фр. пат. 1413395. — 333. K. Hofmann. Imidazoles and its Derivatives, p. 278. Wiley (Interscience), New York, 1953. — 334. D. M. Brown, G. A. R. Kor. J. Chem. Soc., 2147 (1949); Mitsui Kagaku, фр. пат. 1336949; Nisso Chem. Ind., пат. ФРГ 1210764; VGF, пат. США 3137655. — 335. CCC, бельг. пат. 659424. — 336. MCI, яп. пат. 16876/66; СА, 66, 47330k (1967). — 337. BASF, пат. ФРГ 1025415. — 338. CCC, авт. свид. Нидерл. 6710674. — 339. Gy, пат. ФРГ 1077222; HWL, англ. пат. 996240. — 340. CIBA, фр. пат. 1455329; англ. пат. 1126067.

341. Nisso Kako Co., яп. пат. 21013/67; СА, 68, 88208m (1968). — 342. CIBA, пат. ФРГ 1238873; 1278983. — 343. FH, фр. пат. 1488712. — 344. FBy, фр. пат. 1464999. — 345. R. Oda. Mem. Fac. Eng., Kyoto Univ., 14, 195 (1952); СА, 48, 1935f (1954). — 346. W. E. Bachmann, R. A. Hoffmann. Org. Reactions, 2, 224, 236 (1944). — 347. E. Campagne, R. E. Line. J. Org. Chem., 21, 39 (1956). — 348. CIBA, пат. ФРГ 1098904. — 349. Nisso Chem. Ind., яп. пат. 21509/65; СА, 64, 2224d (1966). — 350. CIBA, пат. ФРГ 1094696.

351. CIBA, пат. ФРГ 841752; 883286; 1090167; пат. США 2488289. — 352. CIBA, фр. пат. 1119854/5. — 353. CIBA, пат. ФРГ 1134988. — 354. MDW, яп. пат. 5180/64; СА, 61, 16210c (1964). — 355. CIBA, пат. ФРГ 1105423; 1090214; 1117125; 1039064. — 356. CIBA, пат. ФРГ 1052855; швейц. пат. 345341; фр. пат. 1343262. — 357. NSK, яп. пат. 11992/62; СА, 60, 8165h (1964). — 358. CIBA, пат. ФРГ 849694; 1040555; англ. пат. 623428; пат. США 2483392; бельг. пат. 607116. — 359. DuP, пат. США 2765303; NSK, яп. пат. 19129/61; СА, 59, 10059b (1963). — 360. Daito Chem. Co., швейц. пат. 436296.

361. Toyo Rayon, яп. пат. Publ. NO 11245/68; Appl. NO 40566/65; 8.7.65./13.5.68. — 362. CIBA, пат. ФРГ 841752; пат. США 2488289; англ. пат. 600696. — 363. T. Maruyama, N. Kuroki, K. Konishi. Bull. Univ. Osaka Prefect., A13, 135 (1964); Kogyo Kagaku Zasshi, 67, 155, 159 (1964); СА, 61, 5820g (1964). — 364. Daito Chem. Co., фр. пат. 1334584. — 365. Daito Chem. Co., яп. пат. 21010/67; СА, 68, 88207k (1968); T. Maruyama, I. Araki, N. Kuroki, K. Konishi. Kogyo Kagaku Zasshi, 67, 159 (1964); СА, 61, 5820f (1964). — 366. Daito Chem. Co., яп. пат. Publ. NO 15571/67; Appl. NO 16612/63; 30.3.63./28.8.67. — 367. Daito Chem. Co., пат. США 3178421; 3182059. — 368. CIBA, пат. ФРГ 1039064. — 369. DuP, пат. США 2737516; Daito Chem. Co., яп. пат. Publ. NO 51151; 21.8.65./13.5.68; Nisso Chem. Ind., яп. пат. 25834/63; СА, 60, 12151f (1964). — 370. CIBA, пат. ФРГ 1268097; Nippon Kagaku, яп. пат. 11150/66; СА, 66, 19764m (1967).

371. FH, фр. пат. 1444004; 1508560. — 372. FH, фр. пат. 1506801. — 373. Meisei Chem. Ind., яп. пат. 18530/61; СА, 57, 9858e (1962). — 374. Nippon Chem. Works, бельг. пат. 631859. — 375. CCC, пат. США 3019221. — 376. Japan Chem. Works, яп. пат. 6104/65; СА, 63, 18318b (1965). — 377. Nippon Kagaku, яп. пат.

20226/66; CA, 66, 105 897p (1964). — 378. Nippon Kayaku, яп. пат. 6101/65; CA, 63, 18318a—c (1965); яп. пат. 6105/65. — 379. Sterling Drug Inc., пат. США 2937148. — 380. Sterling Drug Inc., пат. ФРГ 1113938.

381. Sterling Drug Inc., пат. ФРГ 1173480. — 382. Japan Chem. Works, яп. пат. 20225/66; CA, 67, 55173x (1967). — 383. Eastman Kodak, пат. ФРГ 1255077. — 384. Nippon Chem. Works, фр. пат. 1397799. — 385. NSK, фр. пат. 1411999. — 386. Nippon Kagaku Kogyosho Co., яп. пат. Publ. NO 4314/67; 1.6.63./22.2.67. — 387. Nippon Kagaku Kogyosho Co., яп. пат. 3510/66; CA, 65, 7328d (1966). — 388. Osaka Seika Chem., яп. пат. 29177/65; CA, 64, 12857d (1966). — 389. Nippon Kagaku Kogyosho Co., яп. пат. Publ. NO 244/68; 9.5.64./8.1.68. — 390. CIBA, пат. ФРГ 1166197; пат. США 3095421.

391. CIBA, пат. ФРГ 1086237; 1114461; 1147232. — 392. CIBA, пат. ФРГ 1253222. — 393. CIBA, белг. пат. 658344. — 394. CIBA, швейц. пат. 426870; белг. пат. 607116. — 394a. CIBA, пат. ФРГ 1226583. — 395. CIBA, пат. ФРГ 1086237; белг. пат. 610558. — 396. CIBA, пат. ФРГ 1147232. — 397. CIBA, пат. ФРГ 1101430. — 398. F. M. Hamer. In: The Chemistry of Heterocyclic Compounds (A. Weissberger, ed.), pp. 58, 384. Wiley (Interscience), New York, 1964. — 399. Iford, пат. ФРГ 898437. — 400. Gy, пат. ФРГ 1007726; 1010490; швейц. пат. 1055671; пат. США 2620282; 2649385.

401. BASF, пат. ФРГ 1089721. — 402. R. Kuhn. Chimia (Aarau), 4, 203 (1950); Helv. Chim. Acta, 34, 237 (1951). — 403. Iford, англ. пат. 434559. — 404. J. D. Kendall, H. G. Suggate, J. Chem. Soc., 1503 (1949). — 405. R. A. Geffreys. J. Chem. Soc., 3396 (1957). — 406. W. H. Mills. J. Chem. Soc., 121, 456 (1922). — 407. Gy, белг. пат. 710261. — 408. Iford, англ. пат. 461668. — 409. Iford, англ. пат. 447038; 447109. — 410. BASF, швейц. пат. 419133; пат. ФРГ 1144280; H. Balli. App. Chem., 647, 14, 17 (1961).

411. W. H. Mills. J. Chem. Soc., 121, 461 (1922). — 412. R. Kuhn, W. Winterstein, англ. пат. 328357. — 413. IG, англ. пат. 380702; 423793. — 414. N. I. Fisher, F. M. Hamer. J. Chem. Soc., 963 (1934). — 415. Lever Brothers, пат. США 2424778. — 416. FH, белг. пат. 667090; фр. пат. 1441101. — 417. FH, фр. пат. 1162828. — 418. FH, швейц. пат. 13047/61. — 419. LBH, пат. ФРГ 849986. — 420. Gy, белг. пат. 609184.

421. Gy, пат. ФРГ 1087609; 1102695. — 422. CFM, пат. ФРГ 869490; 926249; пат. США 2726246; англ. пат. 734981; FH, пат. ФРГ 1109690. — 423. CIBA, пат. ФРГ 932184. — 424. National Distillers & Chemical Corp., пат. США 3089848. — 425. CCC, пат. США 2853503. — 426. FBy, пат. ФРГ 1063571. — 427. E. Tietze, O. Bayer. App. Chem., 540, 189 (1939); IG, пат. ФРГ 620635. — 428. «Ullmann», Vol. II, p. 690. — 429. ICI, белг. пат. 625678. — 430. K. Венкатараман. Химия синтетических красителей. Т. I. Л., Госхимиздат, 1956, с. 723.

431. IG, герм. пат. 735468. — 432. Org. Syn., 12, 34 (1932). — 433. G, пат. США 2709702. — 434. G, пат. США 2691653. — 435. FBy, фр. пат. 1357445; пат. ФРГ 1222885. — 436. FBy, англ. пат. 925566. — 437. Ullmann, Vol. 16, p. 537. — 438. CCC, пат. ФРГ 899200. — 439. G, пат. США 3031460. — 440. CCC, пат. США 2590632.

441. CCC, пат. США 2563492; 2563795; 2702759; пат. ФРГ 936386; G, пат. США 2911415. — 442. CCC, пат. США 3226247. — 443. Pro-Nyl Chemicals, пат. США 2619470. — 444. CCC, пат. США 2573652. — 445. CIBA, пат. ФРГ 949741; пат. США 2719155. — 446. G, пат. США 2733165. — 447. M. Ernste, J. S. P. Blumberger. Chem. Weekblad, 63, 545 (1967); F. Navratil, M. Matzka. Chem. Prumysl, 13, 415 (1967); CA, 60, 711g (1964). — 448. В. Г. Бочаров, А. Ф. Пенкина. Зав. лаб., 28, 1454 (1962); CA, 59, 9470g (1963). — 449. K. Венкатараман. Химия син-

тетических красителей. Т. I. Л., Госхимиздат, 1956, с. 315. — 450. P. S. Stensby. Chem. Spec., 43, April, 41 (1967).

451. H. Hejtyl. Textilveredlung 4, 94 (1969). — 452. P. S. Stensby. Soap Chem. Specialities, 43, August 98, September 132 (1967). — 453. R. M. Reinhardt, Y. W. Fenner, J. D. Reid e. a. Am. Dyestuff Repr., 51, 34 (1961); W. Schifferie. R. Keller. SVF Fachorgan Textilveredlung, 17, 193 (1962); H. Mantz. Farbereikalendar. Franz Eder Verlag, Stuttgart, 1969. — 454. S. V. Vaeck. Textilveredlung, 2, 725 (1967). — 455. S. V. Vaeck, F. van Lierde. Waeschereitech. Chem., 17, 26 (1964). — 456. J. Lanter. Ciba Rundschau, 13, 26 (1960); SVF Fachorgan Textilveredlung, 19, 469 (1964); R. Keller. Там же, p. 480. — 457. G. Anders. Textilveredlung, 3, 116 (1968); D. L. McAdam. Tappi, 38, 78 (1955); R. Hunter. J. Opt. Soc. Am., 48, 597 (1958); Am. Dyestuff Repr., 50, 45 (1961); D. B. Judd, G. Wyszecze. Color in Business, Science and Industry, Wiley, New York, 1965; S. V. Vaeck, F. van Lierde. Ann. Sci. Textiles Belges, 7 (1964); Waeschereitech. Chem., 18, 155 (1965); A. Berger. Die Farbe, 8, 195 (1959); R. S. Hunter, пат. США 2674264; P. S. Stensby. Soap Chem. Specialities, 43, May 84 (1967); H. Heuberger. Textilveredlung, 4, 101 (1969). — 458. K. Kindner. Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe, p. 641. Wiss. Verlagsges., Stuttgart, 1965. — 459. F. Schlachter. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 56, 9 (1954). — 460. P. S. Stensby. Soap Chem. Spec., 43, August 97 (1967).

461. Y. Sayato. J. Food Hyg. Soc. Japan, 2, 56 (1961); CA, 56, 878d (1962). — 462. R. Meckel. Textil-Praxis, 16, 737 (1961). — 463. H. Theidel. Melliland Textilber., 45, 514 (1964); J. Chromatog., 27, 413 (1967). — 464. J. Latinak. J. Chromatog., 14, 482 (1964). — 465. J. Gasparic. J. Chromatog., 14, 484 (1964). — 466. J. Kurz, M. Schwierer. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 69, 24 (1967). — 467. E. Stahl. Angew. Chem., 70, 646 (1961).

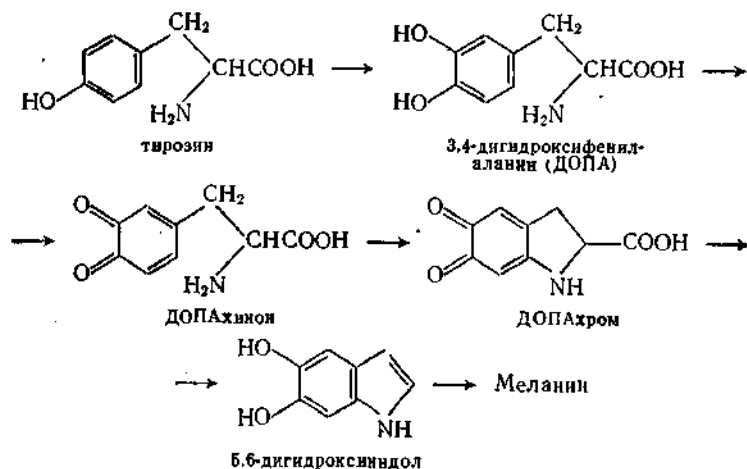
# КРАСИТЕЛИ ДЛЯ ВОЛОС

Д. Ф. Корбетт

Исследовательская лаборатория фирмы Gillette Ридинг, Англия

Естественный цвет человеческих волос колеблется от светлого, почти белого (у альбиносов), до черного как смоль. Между ними располагаются разнообразные оттенки коричневых и красных тонов. Коричневые (каштановые) и черные волосы окрашены одним пигментом — меланином. Различия в оттенках объясняются разными концентрациями пигмента и, что еще важнее, разной величиной и расположением гранул меланина внутри стержня волоса [1]. Дин Бест и Мойер [2] предложили метод количественного измерения и классификации естественного цвета волос. Несмотря на то, что изучению химического строения меланина было уделено много внимания [3], до сих пор недостаточно выяснены последние стадии его образования и окончательная структура полимерного пигмента.

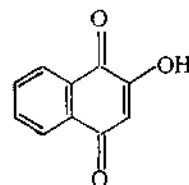
Начальные стадии меланогенезиса из тирозина показаны ниже:



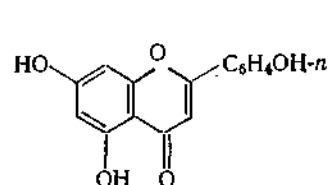
Эта схема была впервые предложена Рейпером [4] и является общепринятой и в настоящее время [5].

Естественный цвет красных (рыжих) волос [6] определяется содержащим железо красным пигментом — трихосидерином [7]. Считали, что этот пигмент образуется из триптофана, но в более поздних исследованиях появились предположения, что из металлопротеина [8].

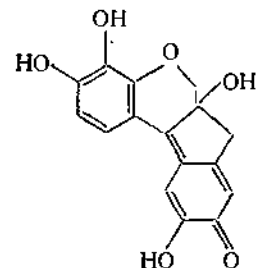
Искусственное переокрашивание волос в другой цвет известно с древних времен, оно практиковалось еще 2500 лет назад [9, с. 479; 10]. До появления синтетических красителей для крашения волос употребляли экстракты различных растений (хну, ромашку, кампешевое дерево, чернильные орехи). Действующим началом этих растений были 2-гидрокси-1,4-нафтохинон (I); 4',5,7-тригидроксифлавоон (II); гематин (III) и пирогаллол



I; CI 75 480



II; CI 75 580



III; CI 75 290

За последние 50 лет применение синтетических красителей для волос непрерывно растет. В США в 1966 г. было продано красителей для волос на 100 млн. долларов [11]. Рост промышленного выпуска этих красителей можно проследить по числу патентов, выпущенных в различные периоды

Годы	1883—1930	1930—1949	1950—1959	1960—1965	1966
Число патентов	85	48	50	47	31
В среднем в год	2	2,5	5	8	31

В период с 1833 по 1950 г. патенты были посвящены в основном оксидационным красителям, в 1950—1960 гг. появились аутооксидационные красители и, кроме того, многие патенты были взяты на применение текстильных красителей для крашения волос. Начиная с 1960 г. появились патенты, предлагающие использовать для крашения волос прямые красители, главным образом нитро- и антрахиноновые.

Прежде чем перейти к детальному описанию синтетических красителей для волос, необходимо точно определить, какими свойствами должен обладать хороший краситель [12]. Окрашивание должно происходить за короткий промежуток времени (10—30 мин) при комнатной температуре и не должно вызывать повреждения стержня волоса или кожи головы. Красители должны придавать волосам естественный вид и минимально закрашивать скальп. Необходимость проведения процесса при низкой

температуре и из концентрированных растворов (примерно 2:1) сильно отличает этот способ крашения от обычного способа крашения шерсти. Кроме того, диффузия красителя в человеческие волосы проходит значительно медленнее, чем в шерстяные волокна при тех же условиях [13]. Поэтому попытки применить для крашения волос обычные красители для текстильных волокон (например, для шерсти) оказались неудачными. Было обнаружено, что наилучшие результаты получают при употреблении красителей с небольшой молекулярной массой и поэтому были выбраны оксидационные, аутооксидационные и нитрокрасители. Уилмсан [14] показал, что высокой скоростью диффузии в кератин волос обладают только молекулы с диаметром не выше 6 Å. Холмс [15] также обнаружил, что красители с диаметром молекул ниже 6 Å быстро диффундируют в волосы, набухшие от воды, а с диаметром больше 10 Å — очень медленно. Поэтому *п*-фенилендиамин (4,7 Å) и другие соединения бензольного ряда способны к быстрой диффузии, и так же ведут себя и производные нафталина и замещенные дифениламины. Среди соединений, способных диффундировать в человеческие волосы с достаточно высокой скоростью, самыми большими молекулами обладают простейшие производные антрахинона. Холмс доказал, что диффузия красителя в обесцвеченные или завитые волосы проходит быстрее, чем в необработанные.

### ОКСИДАЦИОННЫЕ КРАСИТЕЛИ ДЛЯ ВОЛОС

Крашение волос оксидационными красителями состоит, главным образом, из синтеза окрашенных соединений на волосах и проводится аналогично крашению меха. Большинство готовых составов содержит три типа активных компонент: 1) промежуточный продукт или первичный промежуточный продукт; 2) цветную компоненту или модификатор; 3) окислитель [9, с. 503; 16].

Термины «проявитель» и «цветная компонента» употребляются по аналогии с процессом цветной фотографии.

Первичные промежуточные продукты — это обычно *о*- или *п*-диамины или *о*- или *п*-аминофенолы, которые окрашивают после того, как их подвергают окислению. Цветными компонентами могут быть *м*-диамины, *м*-аминофенолы, фенолы, пиразолы или β-дикетоны; они дают окрашивание только в присутствии первичного промежуточного продукта. Окислителем обычно служит перекись водорода, но были предложены и персульфат [17], перборат [18], перекись мочевины [9, с. 507], бихромат [19], хлорат [9, с. 507], кислород в присутствии ванадата [19], озон [20], хлорамины [21] и аминотриазин пергидрат [22]. Кроме того, в готовых формах содержатся и другие компоненты, например стабилизаторы, детергенты и добавки для создания определенного рН (обычно процесс проводят при рН 9—10). Описание всех этих соединений выходит за рамки настоящей главы, но его можно найти в ряде обзорных

статей [23] и патентов. Во многих готовых формах содержатся прямые красители, чаще всего нитрокрасители, которые не участвуют в химических реакциях крашения, но добавляются для создания определенного оттенка.

Способность *п*-фенилендиамина давать окраски при окислении была впервые замечена Гофманном [24] в 1863 г. Моне первым запатентовал эту реакцию для крашения волос в 1883 г. [19]. По предложенному им способу волосы окрашиваются в коричневые (каштановые) тона при погружении в раствор диамина или 2,5-толуилендиамина и перекиси водорода или другого окисляющего агента. Этот способ можно считать основным принципом современного оксидационного крашения. В период 1888—1897 гг. дальнейшей разработке его было посвящено множество патентов [25], которые добавили к списку окисляемых оснований *п*-аминофенол, 2,4-диаминофенол, 2,3,6-триаминофенол, некоторые *N*-замещенные производные *п*-фенилендиамина и *п*-аминофенола, 1,5-дигидрокси- и 1,5-диаминонафталин. В течение следующих 30 лет в более чем 75 патентах было предложено больше 150 соединений. Полный список оснований, запатентованных за это время, приводят Чарль и Сэг [26]. Многие из ранних патентов относились к крашению мехов и кож, а не человеческих волос. К окисляемым основаниям, кроме перечисленных выше, принадлежат производные *о*-аминофенола, *м*-фенилендиамина, дигидроксибензолов, 4,4-диаминодифениламина и множество различных полигидрокси- и полиаминонафталинов и аминаптолов.

После 1930 г. было выдано около 100 патентов на оксидационные красители. Большая часть этих патентов посвящена получению различных составов из запатентованных ранее предшественников красителей, а в остальных предлагаются варианты уже известных соединений. Среди них в ряде патентов предлагают применять *С*-алкил- и *С*-алкоксипроизводные фенилендиаминов и аминаптолов [27].

В появившемся недавно патенте [28] предложен новый метод, представляющий собой применение процесса цветной фотографии для крашения волос. Например, вместе с фенолами, 1,3-дикетонами и (или) пиразолонами применяют *N,N*-диалкил-*п*-фенилендиамин, а затем окраску проявляют перекисью водорода.

Ланге [29] описал новую группу оксидационных красителей, состоящих из гидроксипроизводных пиридина и хинолина. Раньше для крашения волос почти не применяли гетероциклические соединения. Теперь оказалось возможным применять различные гетероциклы и в качестве первичных промежуточных продуктов, и в качестве цветных компонент. Например, 4-амино-3-пиразолон дает окраски при окислении перекисями в присутствии обычных цветных компонент [30]. С другой стороны, 5-амино- или 5-гидрокси-3-пиразолон можно применять как цветные компоненты вместе с *п*-диаминами, *п*-аминофенолами или 4-амино-3-пиразолоном [31].

## КРАШЕНИЕ ОКСИДАЦИОННЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

## Производные бензола

Популярность оксидационных красителей объясняется их способностью давать естественные тона. Коричневатые (каштановые) тона получают при окислении первичных промежуточных продуктов, и их можно модифицировать с помощью цветных компонент [16, 32, 33].

Ниже приведены наиболее часто применяемые промежуточные продукты, которые окисляются на волосах 3%-ной перекисью водорода при pH 9,7:

Соединение	Цвет волос
<i>n</i> -Фенилендиамин	Темно-коричневый [19]
<i>n</i> -Толуилендиамин	Светло-коричневый с красноватым оттенком [19]
<i>n</i> -Аминодифениламин	Черный с темно-серым оттенком [25г]
4,4-Диаминодифениламин	Серовато-красный [25д]
<i>n</i> -Аминофенол	Светло-каштановый с рыжеватым оттенком [25а]
2-Амино-5-гидрокситолуол	Золотистый [25д]
5-Амино-2-гидрокситолуол	Белокурый с рыжеватым оттенком [25в]
<i>N</i> -Метил- <i>n</i> -аминофенол	Пепельный [25в]
Гидрохинон	Коричневый с золотистым оттенком [25б]
2,4-Диаминодифениламин	Коричневый с фиолетовым оттенком [35]
<i>o</i> -Фенилендиамин	Золотистый с оранжевым оттенком [36]
3,4-Диаминотолуол	Белокурый [36]
<i>o</i> -Аминофенол	Темно-золотистый [37]
Пирокатехин	Темно-серый [38]
Пирогаллол	Темно-золотистый [39]

При изучении красителей этого типа оказалось, что все соединения, которые не содержат дополнительных амино- и гидроксильных групп, дают те же цвета, что и более простой предшественник, но интенсивность полученных окрасок обычно ниже [34].

Большинство красильных составов содержит первичный промежуточный продукт с небольшим количеством различных цветных компонент, придающих волосам требуемый оттенок.

Основываясь на приводимых ниже данных\*, можно оценить влияние цветных компонент на окраски *n*-фенилендиамином (крашение проводилось в присутствии эквимолекулярного количества цветной компоненты или избытка ее):

\* Литературные ссылки относятся к условиям применения данной цветной компоненты и не указывают на цвет полученной при этих условиях окраски.

## Цветная компонента

Отсутствует  
*m*-Фенилендиамин  
 2,4-Толуилендиамин  
 2,4-Диаминанизол  
*m*-Аминофенол  
 4-Метил-3-аминофенол  
 $\alpha$ -Нафтол  
*m*-Метоксифенол  
 6-Метил-3-аминофенол  
 2,5-Ксиленол  
 2,6-Ксиленол  
 1-Фенил-3-метилпиразолол  
 Ацетоуксусный эфир  
 Резорцин  
 Гидрохинон  
 Пирокатехин

## Цвет волос

Темно-каштановый  
 Пурпурный с синеватым оттенком [39]  
 Пурпурный с синеватым оттенком [39]  
 Пурпурно-синий [42]  
 Светло-каштановый [43]  
 Светло-каштановый [44]  
 Пурпурный с синеватым оттенком [44]  
 Фуксиново-красный [44]  
 Фуксиново-красный [45]  
 Пурпурный с синеватым оттенком [28]  
 Пурпурный с синеватым оттенком [28]  
 Фуксиново-красный [28]  
 Желтый [28]  
 Зеленовато-коричневый [46]  
 Светло-коричневый с серым оттенком [47]  
 Коричневый с серым оттенком [38]

Приведенные цветные компоненты могут быть разбиты на группы согласно их структуре и колористическому действию. Так, *m*-диамины дают синие и пурпурные тона, одноатомные фенолы — пурпурные, двухатомные фенолы и *m*-аминофенолы, не имеющие заместителей в *para*-положении к аминогруппе, — фуксиново-красные, а  $\beta$ -дикетоны — желтые. В патентной литературе описано много других цветных компонент, но все они подчиняются тем же закономерностям. Например, *N,N*-дизамещенные [28] и *C*-алкилированные *n*-фенилендиамины [27б] с разными цветными компонентами дают такие же окраски, как и исходный *n*-фенилендиамин. Ниже приведены окраски, которые с разными цветными компонентами дает *n*-аминофенол:

Цветная компонента	Цвет волос
Отсутствует	Светло-каштановый с рыжеватым оттенком [16]
<i>m</i> -Фенилендиамин	Синий (при pH 8—11) [28]
<i>m</i> -Аминофенол	Красновато-коричневый [33]
3,5-Диаминифенол	Серовато-коричневый [33]
6-Метил-3-аминофенол	Ярко-оранжевый [33]

Недостатком получающихся при этом красителей является их чувствительность к изменению pH (от 6 до 12) [40].

Ниже даны окраски, получающиеся при использовании в качестве первичного промежуточного продукта *n*-аминодифениламина, при этом получают более темные оттенки, чем с *n*-фенилендиамином [33]:

Цветная компонента*	Цвет волос
Отсутствует	Коричнево-черный
<i>m</i> -Аминофенол	Сине-черный
3,5-Диаминифенол	Коричнево-черный с красноватым оттенком
6-Метил-3-аминофенол	Темно-серый с пурпурным оттенком

\* Цветная компонента взята в эквимолекулярном количестве или избытке.

Многие производные нафталина запатентованы и как первичные промежуточные продукты, и как цветные компоненты, однако практического значения они пока не имеют. Вследствие канцерогенного действия некоторых аминопроизводных нафталина необходима тщательная их проверка. Тот же недостаток имеют производные бензидина, дающие очень хорошие окраски [48].

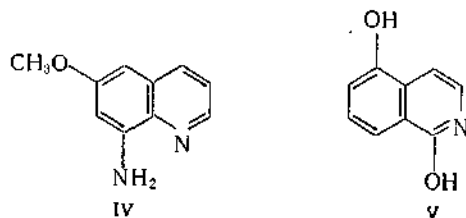
### Гетероциклические соединения

Оксидационные красители, образующиеся из производных пиридина, обладают более слабым сенсibiliзирующим действием и дают более устойчивые окраски, чем красители бензольного ряда [29]. Ниже приведены окраски, которые дают некоторые типичные красители пиридинового ряда:

Пиридин	
2,5-диамино-	Желтовато-красный [51]
2,5-диамино-6-метил-	Оранжевый [52]
3,4-диамино-	Светло-оранжевый [52]
2-диметиламино-5-амино-	Сине-фиолетовый [52]
2,3-диамино-	Светло-русый [53]
2,6-диамино-	Светло-русый с зеленоватым оттенком * [53]
2,6-дигидрокси-	От светло-серого до сине-фиолетового [50]
2,5-дигидрокси-	Зеленый [54]
2-(β-гидроксиэтиламино)-5-амино-	Бордо [55]
2,3,6-триамино-	Зеленый [55, 56]
2,6-дигидрокси-3-амино-	Сине-фиолетовый [53]

В одном из патентов [49] предлагают применять 2,2'-бис-(пиридил)амины и *N*-фенил-2-аминопиридины, в другом — дизамещенные хинолины и изохинолины [50].

Соединение IV, как и его изомер 4-метокси-8-аминохинолин, при употреблении совместно с *p*-фенилендиамином дает фиолетово-коричневые тона, а соединение V — темно-коричневые



\* Дает синие оттенки при употреблении совместно с 2,5-толуиленамином [55].

Ниже приведены окраски, которые дают некоторые производные хинолина и изохинолина:

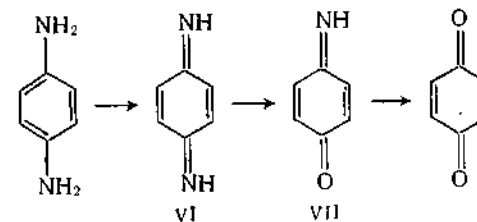
Хинолин	
2,4-дигидрокси-	Сине-фиолетовый [50]
5-амино-8-гидрокси-	Красновато-коричневый [29д]
5,8-диамино-	Оранжевый [29д]
4-метокси-8-амино	Не окрашивает [29д]
<i>N</i> -(2'-гидрокси-4'-аминофенил)-	Серо-синий [29д]
Изохинолин	
5-гидрокси-8-амино-	Золотистый [29д]
1,5-дигидрокси-	Не окрашивает [50]

Ланге [57] наметил пути синтеза гетероциклических оксидационных красителей и предложил методы получения 22 наиболее простых производных.

## ХИМИЯ ОКСИДАЦИОННОГО КРАШЕНИЯ

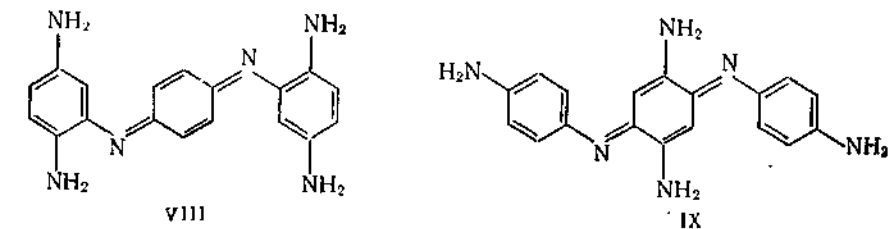
### Окисление *p*-фенилендиамина

Энергичное окисление *p*-фенилендиамина приводит к образованию *p*-бензохинона, по-видимому, через стадию бензохинондиимина (VI) и соответствующего моноимина (VII). Тонг [58] доказал, что при гидролизе VI в качестве промежуточного продукта получается соединение VII. В результате изучения кинетики гидролиза обоих иминов было выяснено, что и незаряженные и протопированные частицы под действием воды гидролизуются, причем скорость гидролиза катионов выше, чем неионизированных оснований [58, 59]



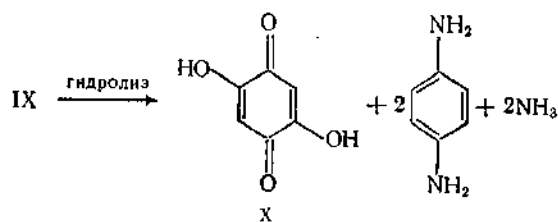
В 1894 г. Бандровский [60] заметил, что при окислении *p*-фенилендиамина в мягких условиях образуется основание  $C_{18}H_{20}N_6$ . Структурную формулу его (VIII) окончательно установил Эрдман [61], получивший основание Бандровского окислением диамина перекисью водорода в щелочной среде с 89% выходом. Он предположил, что при этом происходит тримеризация диимина (VI). Однако полимер, полученный при растворении диимина в щелочном буферном растворе, отличался по свойствам от основания Банд-

ровского [62]. В 1913 г. Грин [63] предложил свою формулу (IX), но не смог подтвердить ее экспериментально. В последнее время были получены доказательства правильности обеих формул — VIII [64] и IX [65]:

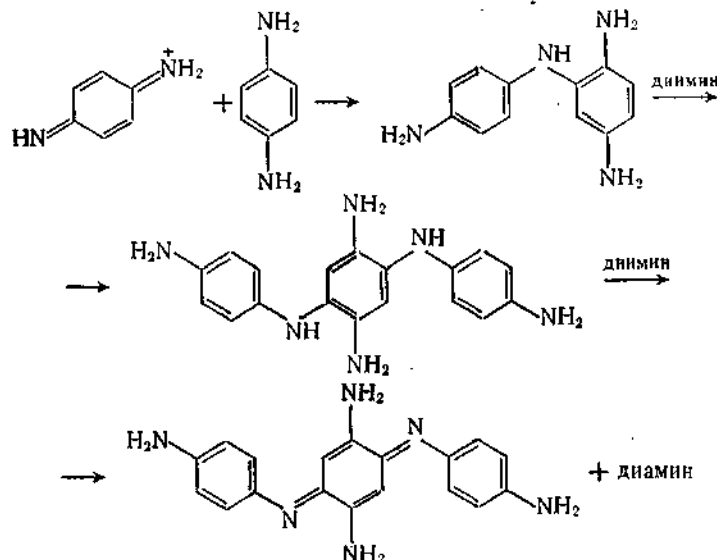


В обзорных статьях, посвященных химии крашения волос, продолжают пользоваться первой формулой [66]. Наиболее убедительное доказательство в пользу формулы IX и против VIII представили Лауер и Зунде [67], синтезировавшие восстановленное основание VIII и доказавшие, что после окисления из него получается соединение, отличающееся от основания Бандровского.

Проведенное позднее [68] изучение гидролиза основания Бандровского в кислой среде показало, что при гидролизе кроме *p*-фенилендиамина [69] образуется 2,5-дигидроксибензохинон (X). Окрашенные в темные тона гидролизат и осадок были подвергнуты хроматографическому анализу и оказались идентичными соединению, полученному при кипячении смеси диамина и продукта X (2:1) в кислом растворе. Эти результаты и данные ЯМР доказывают, что основание Бандровского имеет структуру IX [70, 71]



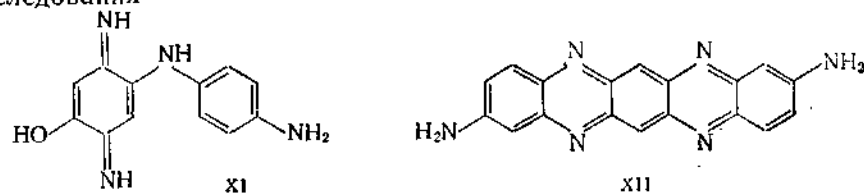
При изучении кинетики реакции *p*-бензохинондиимина с *p*-фенилендиаминном выяснилось [72], что она представляет собой в основном тримеризацию диимина, но что диамин при этом является важнейшим катализатором. Скорость реакции регулируется взаимодействием протонированного диимина с незаряженной молекулой диамина. Полученный промежуточный триаминодифениламин снова реагирует с диимином, образовавшееся восстановленное основание окисляется третьей молекулой диимина, и при этом регенерируется молекула диамина



В процессе крашения волос, возможно, еще одной медленной стадией является образование диимина при окислении диамина перекисью водорода.

В результате изучения окисления *p*-фенилендиамина перекисью водорода *in vitro* выяснилось, что кроме основания Бандровского образуются еще небольшие количества *p*-нитроанилина, 4,4-диаминноазобензола, 2-(4'-аминофениламино)-5-гидрокси-1,4-бензохинондиимина (XI) и пока не идентифицированного темного продукта [71].

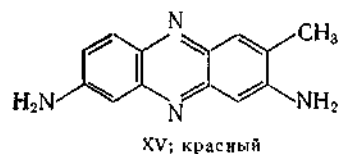
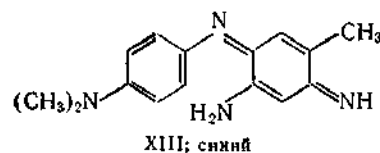
Вопрос о том, образуется ли основание Бандровского на волосах при окислении *p*-фенилендиамина, пока еще не получил положительного ответа [70, 73]. Остин [74] предположил, что основание Бандровского подвергается дальнейшему окислению в азин (XII). Зандберг пытался опровергнуть это предположение [75], но не смог представить никаких экспериментальных доказательств. Альтман и Ригер [70] при экстрагировании окрашенных волос получили лишь незначительные количества основания Бандровского или же не получили его совсем. Однако Кокс [76] выделил небольшое количество основания экстрагированием окрашенной шерсти. Для окончательного решения вопроса необходимо продолжить исследования



## Реакции цветообразования

До последнего времени мало было известно о структуре и механизме образования цветных соединений, которые получают при крашении волос *p*-фенилендиамином и различными цветными компонентами. Автор настоящей главы показал, что реакция *p*-бензохинондиимина с цветными компонентами *in vitro* является удачной моделью для изучения процессов цветообразования при оксидационном крашении [77] и что диимин — важнейший промежуточный продукт в этих процессах [78].

***m*-Фенилендиамин.** Образование синего красителя при окислении *p*-фенилендиамина в присутствии 2,4-толуилендиамина впервые описали Бергсен и Швайцер [79]. По аналогии с Толуиленовым синим (XII) [80] они предложили для этого красителя структуру XIV. Затем выяснилось, что под влиянием окислителей он циклизуется в красный диаминофеназин (XV) [79], и, таким образом, строение его было подтверждено. Образование синих красителей окислением смесей *p*- и *m*-диаминов является общей реакцией для всех подобных соединений [77]. Например, из *p*-фенилендиамина и 2,4-диаминоанизола образуется метоксииндамин (XVI)

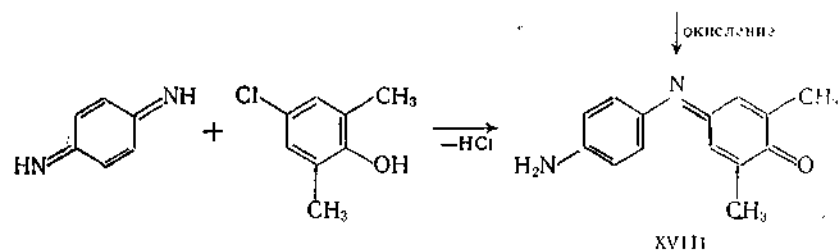
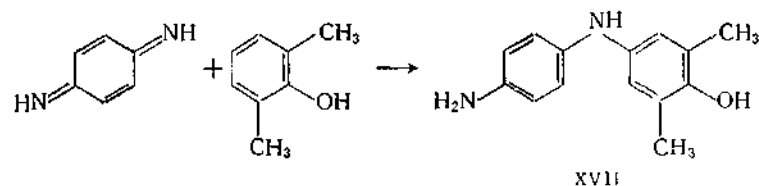


Изучение кинетики образования индаминовых красителей [81] показало, что и здесь протонированный диимин вступает в реакцию с незаряженным *m*-диамином с образованием лейкоиндамина, который затем переходит в краситель при окислении еще одной молекулой *p*-бензохинондиимина или другим окислителем. Если для окисления применяют кислород или перекись водорода, то начальное окисление *p*-диамина также является наиболее медленной стадией в общем процессе.

Характерным свойством синих индаминовых красителей является их переход в красные феназины при сравнительно мягких условиях. В растворе эта реакция проходит за 48 ч, но на волосах при нормальной влажности синий цвет сохраняется в течение нескольких недель [44].

**Одноатомные фенолы.** Строение индоанилиновых красителей типа XVIII, получающихся при окислении смесей *p*-диаминов и одноатомных фенолов, было доказано Хеллером в 1912 г. [82]. В качестве окислителей применяли окиси свинца и марганца [83] или гипохлориты [84]. Кроме того, индоанилиновые красители можно получать взаимодействием *N*-хлорбензохинонмоноимина с замещенными анилинами [85]. В качестве окислителей можно также применять кислород, перекись водорода или феррицианид [86]. Эта реакция имеет общий характер и проходит с *N,N*-диалкил-*p*-фенилендиаминами [28] (обычно применяемыми в цветной фотографии) или *S*-замещенными диаминами [28] и различными фенолами. Во всех случаях сочетание проходит в *para*-положение к гидроксильной группе [86].

Возможный механизм реакции был разработан с помощью изучения взаимодействия бензохинондиимина с фенолами [86]. Изменение скорости реакции в зависимости от pH показывает, что сочетание является взаимодействием протонированного диимина с фенокислым ионом и недиссоциированным фенолом. Хотя последний обычно в 1000 раз менее реакционноспособен, чем первый, все же при pH 7 реакция с фенолом имеет большое значение. Сочетание с фенолом, имеющим свободное *para*-положение, приводит к лейкоиндоанилину, например XVII, который затем окисляют в краситель XVIII дополнительной обработкой диимином или другим окислителем. Сочетание диамина с фенолами, у которых в *para*-положении к гидроксилу находится метоксильная группа или хлор, непосредственно приводит к образованию красителя с выделением метанола или хлористого водорода [44]

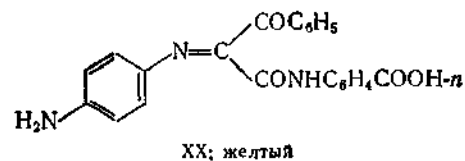
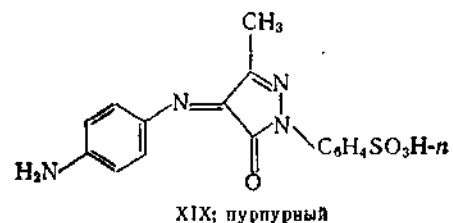


**Многоатомные фенолы.** Резорцин и пирогаллол часто применяют для оксидационного крашения волос вместе с *p*-фенилендиамином. Они дают матовые коричневые оттенки. Если диимин



реагирует с резорцином в разбавленном растворе, то сначала появляется пурпурное окрашивание, которое можно объяснить образованием индоанилина, затем цвет становится зеленовато-коричневым [77].

**Пиразолон и β-дикетон.** Недавно было предложено применять для крашения волос пиразолон и β-дикетон [28]. Они дают красные и желтые окраски, свидетельствующие о том, что применение их в качестве цветных компонент при окислительном сочетании приводит к азометиновым красителям типа XIX и XX, по аналогии с процессом цветной фотографии [88, 88а, т. IV, гл. VI]



В настоящее время изучение механизма оксидационного крашения сводится к исследованию цветообразующих реакций, в которых главную роль играет *n*-бензохинондиимин [78]. На основании проведенных работ предложен вероятный механизм оксидационного крашения [77]. Было высказано предположение, что этот процесс является аутокаталитическим и в нем важную роль играет радикал семихинона, несмотря на очень низкую равновесную концентрацию при тех значениях pH, которые создаются в процессе крашения [89]. Дальнейшая судьба диимина зависит от условий реакции и от природы и концентрации цветных компонент. Например, диимин в своей протонированной форме реагирует с *n*-диамином с образованием коричневого основания Бандровского (стр. 429) с *m*-диамином он дает синие индаминные красители, с одноатомными фенолами — пурпурные индоанилиновые (стр. 431), с пиразолонами — пурпурные азометиновые, а с β-дикетонами — желтые азометиновые красители. Сочетание с многоатомными фенолами — более сложный процесс, который, очевидно, приводит к коричневым полимерным индоанилинам. Кроме сочетания происходит полимеризация диимина в первую очередь на тех участках, где его

концентрация особенно высока. Кроме того, возможно, что часть диимина способна окисляться до нитрозо- и нитросоединений, а нитросоединения могут вступить в реакцию с аминами, образуя азокрасители. Гидролиз диимина в *n*-бензохинонмоноимин и последующее сочетание его приводит к образованию изомеров и является дополнительной, хотя и малозначительной, побочной реакцией.

## АУТООКСИДАЦИОННЫЕ КРАСИТЕЛИ ДЛЯ ВОЛОС

Аутооксидация *n*-фенилендиамин проходит медленно, и для проведения крашения за достаточно короткий промежуток времени необходимо добавлять перекись водорода. Неудобства такого метода заключаются в том, что готовая форма находится в двух пакетах (один — для предшественников красителя, а другой — для перекиси) и что может произойти повреждение волос перекисью водорода. Этого можно избежать, применяя предшественники, легко поддающиеся аутооксидации. Применение воздуха в качестве окислителя описано в работах [25], причем в одной из них предложено применять 2,4-диаминофенол, который действительно легко окисляется на воздухе. Однако несмотря на то, что это сообщение появилось давно и в ранних патентах было описано много таких легко самоокисляющихся оснований, настоящее изучение аутооксидационного крашения началось только в 1950 г. в ряде исследований, посвященных крашению волос гидрокси- и гидрохиноном и его *S*-алкил- и *S*-алкоксипроизводными [90, 91]. Позднее было обнаружено, что 1,2,4-замещенные бензолы, содержащие в качестве заместителей amino- или гидроксильные группы, являются лучшими аутооксидационными красителями для волос, и после 1950 г. появилось 30—40 патентов, посвященных тригидроксибензолам, диаминофенолам, дигидроксиаминобензолам, триаминобензолам и их *N*-, *O*- и *S*-замещенным.

В табл. V.1 приведены разнообразные оттенки, которые получают, применяя простейшие аутооксидационные красители. Она составлена на основании данных, полученных в лаборатории автора настоящей главы [88]. В некоторых патентах содержатся указания на то, что *N*-гидроксиалкильные и *N*-аминоалкильные производные дают такие же окраски, как и аналогичные *N*-метильные производные.

В табл. V.2 приведены оттенки, которые получают с помощью тетразамещенных бензола.

Исходя из структуры предшественника почти невозможно предсказать цвет, который получится после аутоокисления. Можно только отметить, что производные 2-гидрокси-*n*-фенилендиамин дают синие и фиолетовые тона, 1,2,4-триаминобензола — пурпурные, а 4-диметиламинопирокатехин — уникальный бирюзовый оттенок.

Таблица V.1

Окраски аутооксидационными красителями — тризамещенными производными бензола

Заместители			Цвет волос *
1	2	4	
OH	OH	OH	Коричневый [90]
OH	OCH <sub>3</sub>	OH	Розовато-красный [92]
NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	OH	Оранжевый [93]
NHCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	OH	Красновато-коричневый [44]
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	OH	Серый [44]
NH <sub>2</sub>	NHCH <sub>3</sub>	OH	Розовый [92]
NH <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OH	Хаки [92]
NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	Желтовато-оранжевый [92, 98] *
NH <sub>2</sub>	OH	NH <sub>2</sub>	Пурпурный [93, 94]
NH <sub>2</sub>	OH	NHCH <sub>3</sub>	Фиолетовый [92]
NH <sub>2</sub>	OH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Синий [94, 95]
NHCH <sub>3</sub>	OH	NH <sub>2</sub>	Пурпурно-коричневый [93]
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OH	NH <sub>2</sub>	Беж [44]
NH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Пурпурно-серый [44]
OH	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Красновато-коричневый [28a]
OH	NH <sub>2</sub>	NHCH <sub>3</sub>	Темно-серый [44]
OH	NH <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Коричнево-серый [44]
OH	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Тускло-коричневый [96]
OH	NHCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Темно-коричневый [92]
OH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Желтовато-коричневый [95]
OCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Оранжево-коричневый [92]
NH <sub>2</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	Темно-рыжий [96]
OH	OH	OCH <sub>3</sub>	Коричневый [97]
OH	OH	NH <sub>2</sub>	Светло-коричневый [44]
OH	OH	NHCH <sub>3</sub>	Бирюзовый [94]
OH	OH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Светло-коричневый [92]
OH	OCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Каштановый [44]
OH	OH	NH <sub>2</sub>	Хаки [98]
OH	NHCH <sub>3</sub>	OH	Коричневый [98]
OH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OH	Светло-розовый [44]
OH	NH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	Коричневый [99]
OCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	OH	Розовато-коричневый [44]
NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Коричнево-красный [100]
NHCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Пурпурный [44]
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Желтый [44]
NH <sub>2</sub>	NHCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Розовато-лиловый [92]
NH <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Светло-серый [93]
NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Розовато-серый [92]
NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	NHCH <sub>3</sub>	Светлый розовато-лиловый [92]
NH <sub>2</sub>	OH	OH	Светло-розовый [97]
NHCH <sub>3</sub>	OH	OH	Темно-коричневый [101]
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OH	OH	Коричнево-серый [44]
NH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	OH	Серовато-коричневый [92]

\* Из водного раствора, pH 6,8-8,0.

Таблица V.2

Окраски аутооксидационными красителями — тетразамещенными производными бензола

Заместители					Цвет волос
1	2	3	4	5	
OH	OH	H	OH	OH	Оранжевый [44]
OH	NH <sub>2</sub>	OH	H	OH	Коричневый с золотистым оттенком [102]
OH	OH	H	NH <sub>2</sub>	Br	Коричневый [102]
OH	OH	OH	H	NH <sub>2</sub>	Коричневый [102]
NH <sub>2</sub>	OH	NH <sub>2</sub>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Зеленый [100]
OH	NH <sub>2</sub>	H	OH	OCH <sub>3</sub>	Оранжевый [100]
NH <sub>2</sub>	OH	NH <sub>2</sub>	H	OH	Пепельный [100]
NH <sub>2</sub>	OH	NH <sub>2</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	Хаки [100]
NH <sub>2</sub>	OH	NH <sub>2</sub>	H	NH <sub>2</sub>	Зеленоватый [97]
OCH <sub>3</sub>	OH	NH <sub>2</sub>	H	NH <sub>2</sub>	Темно-рыжий [97]
Br	NH <sub>2</sub>	OH	H	NH <sub>2</sub>	Пурпурный [93]
NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	H	NH <sub>2</sub>	OH	Светло-коричневый [93]
NH <sub>2</sub>	OH	H	NH <sub>2</sub>	OH	Серый [93]
NH <sub>2</sub>	OH	H	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Ярко-синий [44]
NH <sub>2</sub>	OH	NH <sub>2</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	Фиолетовый [100]
NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	H	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Коричневый [103]
NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	H	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Желтовато-коричневый [103]
NH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Фиолетовый [104]

Приведены окраски, полученные с производными нафталина, хинолина и пиридина:

#### Нафталин

1,2,4-тригидрокси-	Оранжево-красный [90]
1-амино-2,4-дигидрокси-	Коричневый [44]
2-амино-1,4-дигидрокси-	Желтый [44]
4-амино-1,2-дигидрокси-	Оранжевый [44]
2,4-диамино-1-гидрокси-	Коричневый [44]
1,4-диамино-2-гидрокси-	Синий [44]
1,2,4-триамино-	Коричневый [44]
2-амино-1,5-дигидрокси-	Черный с коричневым оттенком [41]
4-амино-1,6-дигидрокси-	Белокурый [41]
2-амино-1,6-дигидрокси-	Черный [41]
2-амино-1,7-дигидрокси-	Белокурый [41]

#### Хинолин

5,6,8-тригидрокси-	Оранжево-коричневый [44]
5,8-дигидрокси-6-метокси-	Светло-коричневый [44]
6,8-диамино-5-гидрокси-	Коричневый [44]
5,8-диамино-6-метокси-	Серый [44]
5,7-диамино-8-гидрокси-	Красновато-коричневый [44]
6-амино-2,4-дигидрокси-	Фиолетовый [576]

#### Пиридин

2,3,6-триамино-	Зеленый [576]
2,3,4-тригидрокси-	Индиго синий [576]

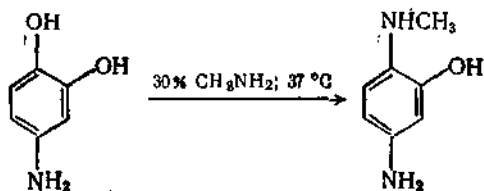
1,2,4-Тригидроксиафталин при аутоокислении окрашивает в оранжево-красный цвет, очевидно, за счет окисления в 2-гидрокси-1,4-хинон (лаусон). 2-Гидрокси-1,4-диаминонафталин, подобно бензольным аналогам, дает синие тона, по-видимому, благодаря образованию солей феноксазиния.

Видно, что применение аутоокислационных предшественников дает возможность получать широчайший ряд оттенков и его можно увеличить, употребляя смеси предшественников и проводя окислительное сочетание в присутствии различных цветных компонент. Недостатком этой группы красителей для волос является высокая чувствительность твердых предшественников к окислению воздухом (даже в виде солей) и их способность медленно реагировать друг с другом при хранении в водном растворе. Однако некоторые готовые формы этих красителей все же доступны для употребления в домашних условиях.

### СИНТЕЗ

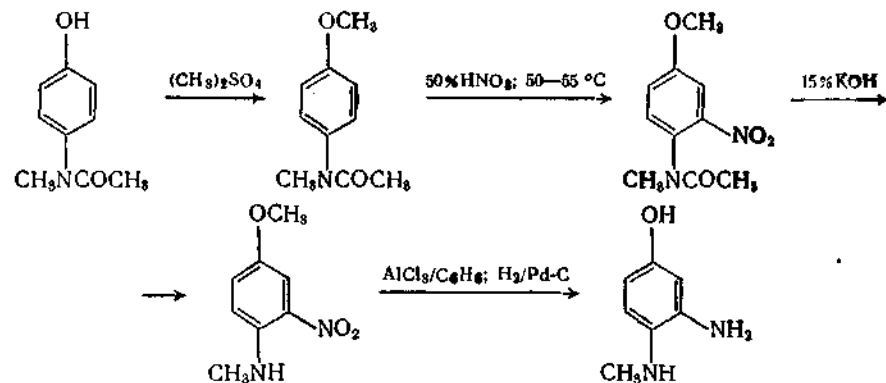
Для получения аутоокислационных красителей используют обычные реакции, используемые в химии ароматических соединений.

Реакция аминирования, с помощью которой проходит замена OH-группы в 1-положении 1,2,4-тригидроксибензола, впервые была описана Лантцем и Мишелем [105; см. также 106, 107]. В другой работе [108] они описывают аминирование 2,4-дигидроксианизола и замену гидроксила аминогруппой в 2,4-дигидроксианилине и далее аминирование 4-аминопирокатехина для синтеза 4-амино-2-гидрокси-*N*-метиланилина [109]

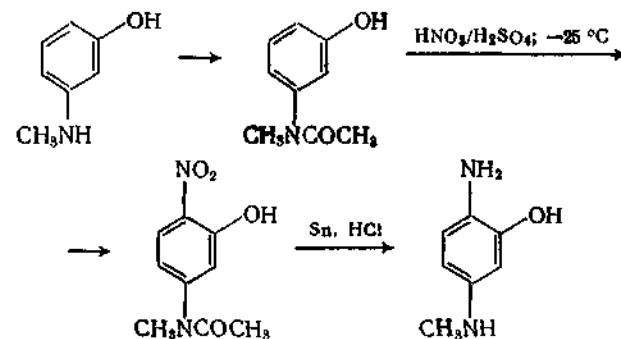


При синтезе 3-амино-4-метиламинофенола [88] стадия нитрования [110] проходит необычно, так как в нормальных условиях нитрогруппа не входит в *орто*-положение к *N*-метилацетиламиногруппе [111]. Возможно, что в условиях проведения этой реакции ион нитрония не является атакующей группой. Следует отметить, что при употреблении 80%-ной азотной кислоты образуется только изомер с нитрогруппой в положении 2 [110]. Хлорид алюминия, который в этом процессе служит для деметилирования анизола, можно применять для деалкилирования многих простых эфиров

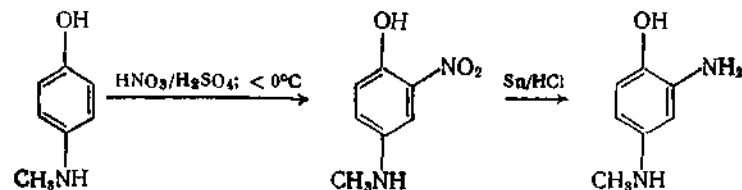
нитроаминофенола [112]



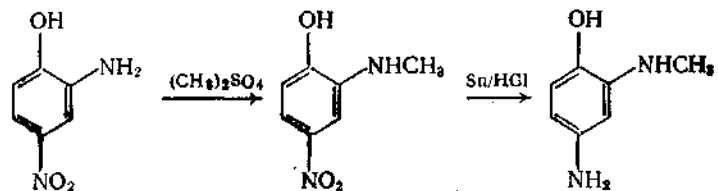
Нитрование [111] при синтезе 2-гидрокси-4-метиламиноанилина [81] служит примером неспособности иона нитрония атаковать *орто*-положение к метилацетиламиногруппе, так как здесь никакого изомерного 2-нитро-5-гидрокси-*N*-метилацетиламинобензола не образуется



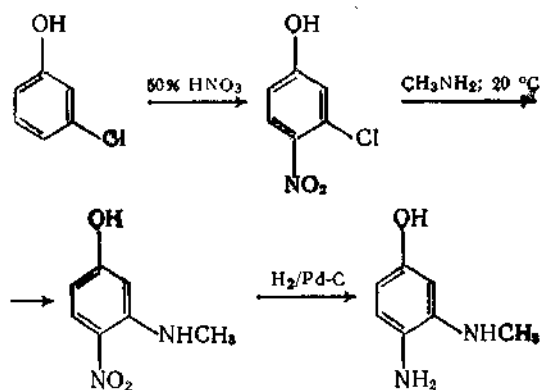
При обработке *n*-аминофенола смесью кислот происходит нитрование и сульфирование его [113], но если вести растворение амина в серной кислоте и последующее нитрование при температуре не выше 0 °C, то образуется 2-нитро-4-аминофенол с 60% выходом [44]. Таким же образом из 4-*N*-метиламинофенола получают нитропроизводное с 92% выходом [111], которое при восстановлении переходит в 2-амино-4-метиламинофенол [44]



Синтез 4-амино-2-метиламинофенола показан ниже [96]:



Можно также нитровать 2-метилацетиламинофенол [111]. Последний изомер — 4-амино-3-метиламинофенол получают из хлорфенола [92]. Нуклеофильное замещение хлора в хлорнитрофеноле можно проводить также диметиламином

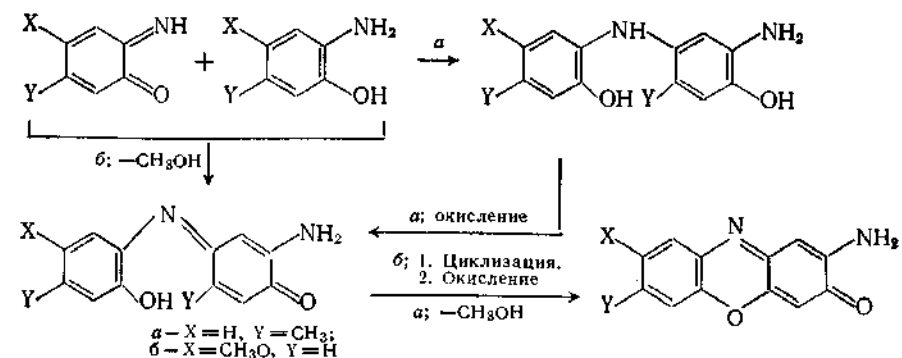


### ХИМИЯ АУТООКСИДАЦИОННОГО КРАШЕНИЯ

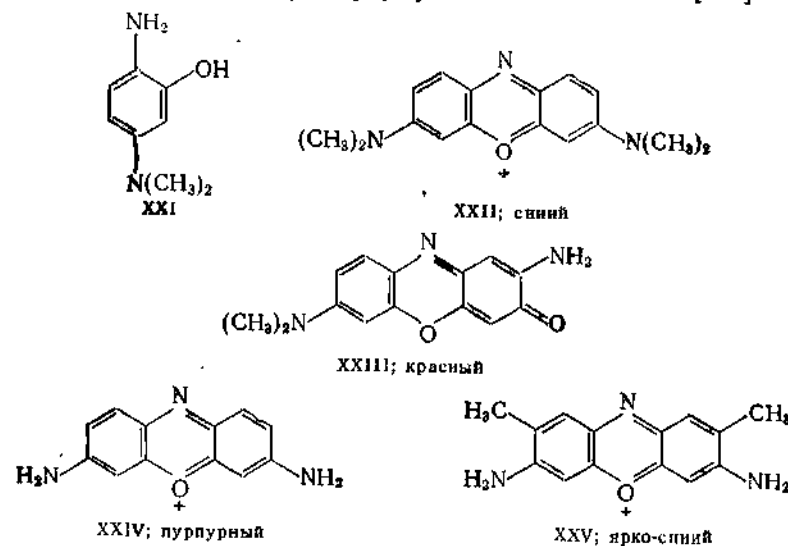
Строение красителей, получающихся в процессе аутоокислительного крашения, удалось установить только в нескольких случаях. Было показано, что первой стадией аутоокислительной реакции тригидроксибензолов является окисление в гидроксихиноны и образование перекиси водорода [114] и что щелочной раствор перекиси может превести гидроксихинон в бесцветные производные циклопентана [115]. Поэтому многие аутоокислительные красители, в особенности ди- и тригидроксипроизводные, дают более бледные окраски при крашении в присутствии перекиси водорода, чем при аутоокислительном способе крашения. В процессе аутоокислительной реакции тригидроксибензолов получают свободные радикалы [116], которые образуют полимерные соединения.

Аутоокислительная реакция 4- и 5-метокси-2-аминофенолов приводит к соответствующим метокси-2-аминофеноксазонам [117], дающим оранжево-красные окраски. Метоксигруппа, в отличие от метильной

[118, 119], может отщепиться во время сочетания N—C или циклизации O—C

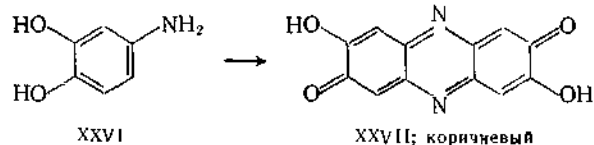


Синий краситель, образующийся при аутоокислительной реакции 4-амино-3-гидрокси-2-метиламинилана (XXI), представляет собой кислородный аналог (XXII) Метиленового синего [120]. Если проводить аутоокислительную реакцию соединения XXVII при высоком pH, то получается красный краситель XXIII [121], но так как крашение волос ведут обычно при pH 6—10, нет никаких признаков его образования на волосах. В растворе оптимальный pH для возникновения красного красителя равен 10, а синего — 6,5 [117]. Строение пурпурных и синих красителей из 2-гидрокси-*n*-фенилендиамин и его простейшего производного соответствует формулам XXIV и XXV [120]

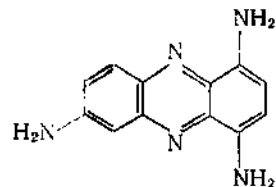


Хорнер и Штурм [122] сообщают, что аутоокислительная реакция 4-аминопирокатехина (XXVI) приводит к производному тетрагидроксифеиазина (XXVII). По аналогии с окислительным крашением можно

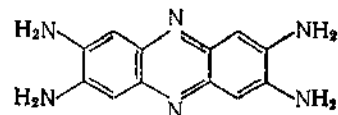
предположить, что оно получается при N—C-сочетании гидроксибензохинонмоноимина, образовавшегося при окислении соединения XXVI, с молекулой неокисленного XXVII. Полученный при этом промежуточный продукт переходит в соединение XXVII после окислительной N—C-циклизации и дальнейшего окисления



Полиаминофеназины XXVIII и XXIX образуются в результате аутоокислации 1,2,4-триаминобензола [123] и 1,2,4,5-тетрааминобензола [124]. Возможно, что из *N*-алкилированных полиаминобензолов получают аналогичные соединения

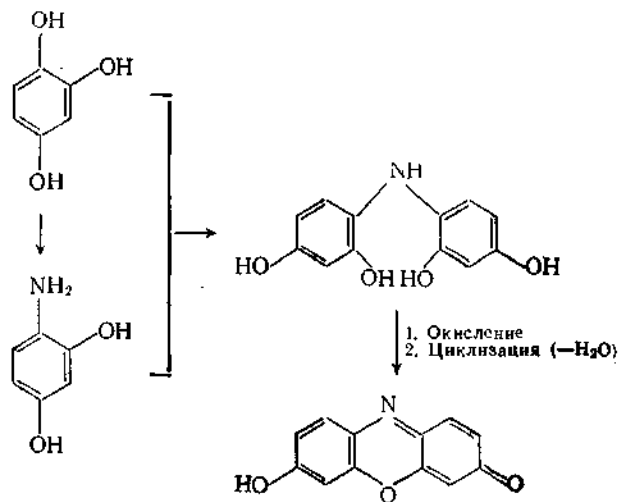


XXVIII; красновато-коричневый



XXIX; желтовато-коричневый

Если аутоокислацию проводят в присутствии аммиака, то могут проходить более сложные реакции. Так, в случае 1,2,4-тригидроксибензола за счет реакции обмена [105] может образоваться 2,4-дигидроксианилин, который затем дает резорурфин [125]. Генрих и Гетц получили 2,9-диметилрезорурфин окислением 5-метил-2,4-дигидроксианилина воздухом [126]



## МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ КРАСИТЕЛЕЙ

Много лет известно применение солей свинца [127] и висмута [128] в так называемых «восстановителях цвета волос» [9, с. 515]. Однако крашение волос металлическими комплексами органических соединений стали проводить сравнительно недавно. В процессе восстановления цвета волос окраска появляется за счет медленного образования сульфидов металлов на волосах в результате воздействия сернистых соединений. Во втором процессе красители образуются на волосах при пропитке раствором соли металла с последующей обработкой раствором органического хелата, например дитиооксамида (рубеноводородной кислоты), полиаминоэтанола, дитиокарбамата, тиомочевины или тиогликолата [129]. Можно также обрабатывать волосы раствором металлического комплекса и доводить pH до 10—11 для закрепления окраски [130]. В этом случае обычно применяют железные, кобальтовые или медные комплексы 1,10-фенантролина, 2,2'-дипиридила или 1-( $\alpha$ -пиридилметиленимино)-2-аминоэтана.

Таблица V.3

Окраски волос некоторыми металлическими комплексами

Хелат	Ион металла	Цвет волос
Дитиооксамид	Ni <sup>2+</sup>	Синий [129а]
	Cu <sup>2+</sup>	Серо-зеленый [129а]
	Co <sup>2+</sup>	Оранжево-коричневый [129а]
	Ni <sup>2+</sup>	Красный [129а]
<i>N, N'</i> -Диметилдитиооксамид	Cu <sup>2+</sup>	Коричневый с золотистым оттенком [129б]
	Cu <sup>2+</sup>	Черный [129б]
Дитиооксамид + этилендиамид Тиогликолат аммония 1,8-Фенантролин 2,2'-Дипиридил 2,5-Трис-2'-пиридилтриазин 2-Ацетилпиридинметилгидразон 2-Ацетилпиридин-2'-пиридилгидразон 2-Хинолинальдегид-2'-хинолингидразон	Ni <sup>2+</sup>	Красновато-коричневый [129в]
	Fe <sup>2+</sup>	Оранжевый [130а]
	Fe <sup>2+</sup>	Красный [130а]
	Fe <sup>2+</sup>	Синий [130а]
	Cu <sup>2+</sup>	Желтый [130б]
	Co <sup>2+</sup>	Красный [130в]
	Co <sup>2+</sup>	Лиловый [130в]

В табл. V.3 приведены окраски волос, которые получают с помощью металлических комплексов. Преимуществом этого процесса является сравнительно быстрое выщелачивание из растворов ионов металла и небольших молекул хелата, однако применение его ограничено вредным действием некоторых металлических солей на человека.

## КРАСИТЕЛИ ДЛЯ ПРЯМОГО КРАШЕНИЯ ВОЛОС

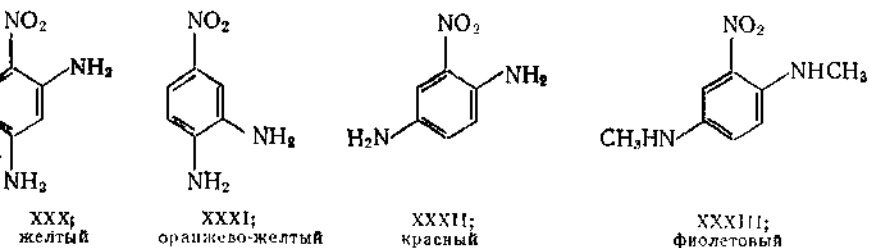
Первыми синтетическими красителями, предложенными для непосредственного крашения волос, были нитропроизводные оксидионных оснований [131]. Кроме них применяли также кислотные, некоторые основные красители и особенно краски FD и C [9, с. 486; 13в, 132].

После 1950 г. появилось много патентов, посвященных красителям для прямого крашения волос [24, 133, 134]. В них главным образом описаны нитрокрасители и производные антрахинона и афтохинона.

Однако индивидуальные красители почти никогда не придают волосам естественный цвет. Попытки получить коричневые или черные окраски оказались неудачными, так как большой объем молекул таких красителей препятствует их диффузии в волосы при комнатной температуре. Поэтому нужно было получить красители аналогичного цвета, совместимые друг с другом в условиях крашения и одинаковыми прочностными показателями, которые можно было бы применять в виде смесей для получения естественных оттенков. Нитрокрасители дают желтые, оранжевые, красновато-коричневые фиолетовые окраски, но чисто синих тонов у них нет. Поэтому их следует применять вместе с синими антрахиноновыми красителями. Азокрасители получили распространение только в Германии.

## НИТРОКРАСИТЕЛИ

Среди нитрокрасителей, предложенных в 1898 г. [131], были *п*-нитро-*m*-фенилендиамин (XXX) и 4-нитро-*o*-фенилендиамин (XXXI). Применяли также изомерный 2-нитро-*n*-фенилендиамин (XXXII). Было обнаружено, что наиболее синий оттенок придают 2,5-дизамещенные, а желтый — 2,4 [135]



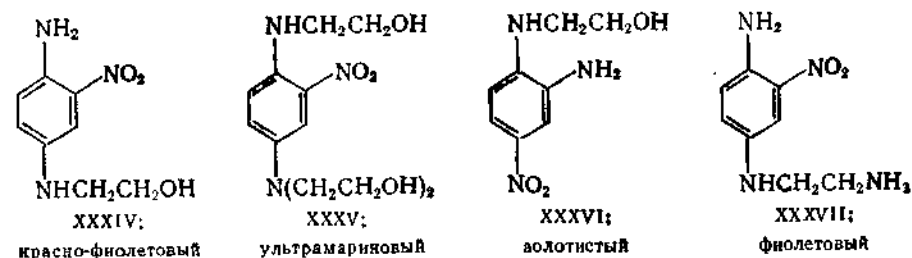
Такая зависимость является следствием аддитивности спектральных сдвигов, вызываемых каждой ауксохромной группой [36]. Судя по данным табл. V.4, наиболее эффективными ауксохромами являются метиламино- и диметиламиногруппы: красители типа XXXIII окрашивают волосы в сине-фиолетовый цвет.

Таблица V.4

Окраски волос нитробензолами, содержащими два электронодонорных заместителя

Электронодонорные группы		2,4-D, D'	3,4-D, D'	2,5-D, D'
D	D'			
NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Желтый	Желтовато-оранжевый	Красный
NHCH <sub>3</sub>	NHCH <sub>3</sub>	—	—	Фиолетовый
NH <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Оранжево-желтый	—	Фиолетовый
OH	NH <sub>2</sub>	Желтый	Оранжево-желтый	Оранжевый
NH <sub>2</sub>	OH	Желтый	Оранжевый	Оранжево-красный
OH	OH	Желтый	Желтый	Оранжевый

Одним из недостатков *N*-алкилированных нитрокрасителей является плохая растворимость в воде [88], поэтому было предложено повысить растворимость введением гидрофильных групп [134]. В 1951 г. впервые описано применение моно-*N*-гидроксиалкильных производных многих нитрокрасителей [137], включая все изомеры нитрофенилендиаминов и нитроаминофенолов. Позднее стали применять ди- и три-*N*-гидроксиалкильные производные (XXXIV—XXXVII) [138]

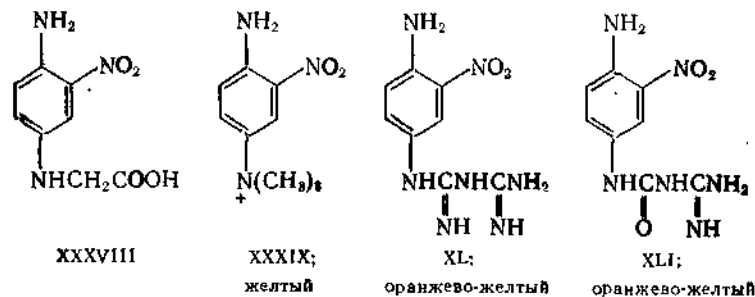


В патентах, появившихся после 1952 г., даны различные варианты красителей из *N*-алкильных [139—141], *N*-гидроксиалкильных [141—142], *N*-алкил-*N*-гидроксиалкильных [141, 143, 144] и *N*-арильных производных [141] 2-нитро-*n*-фенилендиамина и 4-нитро-*o*-фенилендиамина, а также *N*-алкильных производных 4-нитро-*m*-фенилендиамина [143] и *N*-алкилированных и *N*-гидроксиалкилированных нитроанилинов [145, 146].

Можно улучшить красящую способность и повысить растворимость нитрофенилендиаминов в воде введением *N*-аминоалкильных заместителей. Первый из таких красителей (XXXVII) был предложен в 1955 г. [147]. Затем появились патенты на применение

других аминоалкильных и диалкиламиноалкильных производных [143г, д; 148, 149] и их четвертичных аммониевых солей [149, 150]. Описаны также красители, содержащие гидроксинаминоалкильные группы [151]. Улучшение красящей способности аминоалкилнитро-красителей, возможно, объясняется тем, что они обладают свойствами основных красителей. В некоторых патентах предложены *N*-замещенные производные 2-нитро-*p*-фенилендиамина и 4-нитро-*o*-фенилендиамин, содержащие группы OR, NHCOR, NHSO<sub>2</sub>R, NHCONH<sub>2</sub>, NHCOOR, NHCSNH<sub>2</sub>, CN, SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>R или COR (R = алкил, гидроксилалкил или арил), связанные с азотом посредством алкиленовой цепи [146].

Ряд патентов посвящен кислотным нитрокрасителям, содержащим карбокси- (XXXVIII) [147, 152] или сульфогруппу [153] в *N*-алкильном заместителе:



При кватернизации азота, связанного с бензольным кольцом, исчезает аукохромный эффект аминогруппы (XXXIX) [150], и такие красители окрашивают только в желтые тона. Аналогичное действие, но сопровождающееся повышением скорости крашения, оказывает замещение остатками бигуанила и гуанилмочевины [140б]. Получающиеся при этом красители XL и XLI дают такие же окраски, как и *N*-ацетильные производные.

Цвет окрасок *N*-замещенными 2-нитро-*p*-фенилендиаминами в большей степени зависит от числа и положения заместителей, чем от их природы (табл. V. 5). Можно заметить, что монометилирование аминогруппы в положении 1 вызывает более сильный сдвиг в сторону синего цвета, чем в положении 4. Наоборот, введение двух метильных групп в аминогруппу в положении 4 приводит к более сильному смещению цвета, чем в положении 2. Такое различие можно объяснить стерическими затруднениями, возникающими между нитрогруппой и диметиламиногруппой в *орто*-положении. Наиболее чистые синие оттенки дают 1,4-диметиламино- и 1,4,4-триметиламинопроизводные, и к ним принадлежат 40 и 20 красителей из 100 нитро-*p*-фенилендиаминов, описанных в патентах.

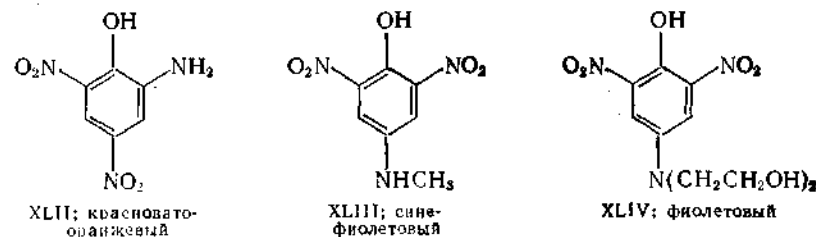
Кроме нитроаминов для крашения волос широко применяют нитроаминофенолы, чаще всего 2-амино-4-нитрофенол, 4-амино-2-нит-

Таблица V. 5

Окраски волос *N*-метилированными 2-нитро-*p*-фенилендиаминами

Заместители в бензольном кольце			Цвет волос
1	2	4	
NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Ярко-красный
NHCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Пурпурный
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Красновато-коричневый
NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NHCH <sub>3</sub>	Красновато-пурпурный
NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Пурпурно-красный
NHCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NHCH <sub>3</sub>	Фиолетовый
NHCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Сине-фиолетовый
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NHCH <sub>3</sub>	Пурпурно-коричневый
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Красновато-коричневый

рофенол, пикраминую кислоту (XLII) и *N*-метилизопикраминую кислоту (XLIII). Описаны также *N*-гидроксиалкильные производные нитроаминофенолов, пикраминовой и изопикраминовой кислот [151]. Дзамещенные изопикраминные кислоты (XLIV) применяют как синева-фиолетовые красители



Из *S*-замещенных нитроаминов или нитроаминофенолов применяют только 5-алкил-, алкокси- или галогенсодержащие *N*-замещенные 4-нитро-*p*-фенилендиамин [148], *S*-алкилированные *N*-замещенные 2-нитро-*p*-фенилендиамин [142] и 5-метокси-2-нитро-*p*-фенилендиамин, дающий красновато-коричневые окраски [155].

### СИНТЕЗ

**Нитрование.** Неустойчивость фенилендиаминов и аминофенолов к окислению не дает возможности проводить их нитрование непосредственно азотной кислотой. 2-Нитро-1-диметиламино-4-метиламинобензол получают обработкой диамина азотистой кислотой с последующим удалением *N*-нитрозогруппы действием соляной кислоты на полученное 2-нитро-4-нитрозаминосоединение [156]. *N*-Алкилизопикраминую кислоту XLIII оказалось возможным получать прямым нитрованием 4-алкиламинофенола при низких температурах [157].

В большинстве случаев нитрованию подвергают *N*-ацетилпроизводные фенилендиамина или аминофенола. Так, для синтеза 2-нитро-*p*- и 4-нитро-*m*-фенилендиамин нитруют бис(ацетиламино)-бензол. Из 1,4-бис(ацетиламино)-1-метиламинобензола получают только 3-нитроизомер [152б], так как в *орто*-положение к метилацетиламиногруппе нитрование не проходит. Поэтому 1,4-бис(метилацетиламино)бензол не нитруется даже в самых жестких условиях [156].

Нитрование 4-диметиламиноацетанилида проходит в положения 2 или 3 при соответствующем подборе реагентов [158]. Такие реакции можно проводить и с другими *N,N*-замещенными *p*-фенилендиамин [159].

4-Нитро-2-аминофенол [160] и 2-нитро-4-аминофенол [161] получают нитрованием соответствующего ацетиламинофенола; в первом случае образуется также небольшое количество 6-нитроизомера, при дальнейшем нитровании смесь изомеров переходит в *N*-ацетилпикриновую кислоту.

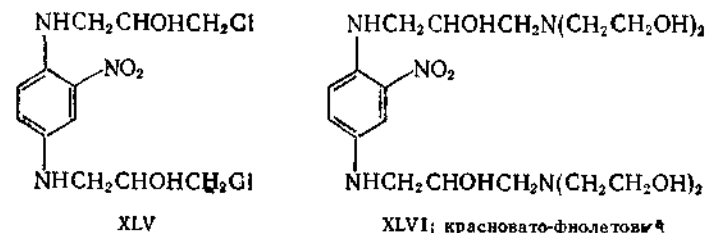
**Избирательное восстановление.** При восстановлении 2,4-динитроанилина и его *N*-замещенных сульфидом аммония восстанавливается нитрогруппа в положении 2 и получаются 4-нитро-*o*-фенилендиамин [162]. Кроме того, образуется и небольшое количество 2-нитро-*p*-фенилендиамина [163]. *N*-Замещенные 2,4-динитроанилины легко получают взаимодействием 2,4-динитрохлорбензола с первичными или вторичными аминами. Этим методом пользуются для приготовления 1-гидроксиалкил- [137, 142], 1-аминоалкил- [147] и 1-диалкиламиноалкил- [149а] *N*-замещенных 4-нитро-*o*-фенилендиамина



В появившемся недавно патенте предложено проводить избирательное восстановление 2,4-динитроанилина водородом и платиной в кислой среде. При этом восстанавливается нитрогруппа в положении 4 и появляется возможность получения 2-нитро-*p*-фенилендиамина, замещенного в положение 1. Было обнаружено, что кроме *пара*-изомера, основного продукта реакции, образуется также некоторое количество *орто*-изомера. Отделить их друг от друга можно с помощью электрофореза в слабокислой среде [164]. Описано также избирательное восстановление 2,4-динитро-1-нафтиламина хлоридом олова в 2-нитро-1,4-диаминонафталин [165].

***N*-Алкилирование.** В 2-нитро-*p*-фенилендиамине алкилируется обычно аминогруппа в положении 4. Эту реакцию широко используют в синтезе нитрокрасителей. Например, проводят бисгидроксиэтилирование с помощью 2-бромэтанола [166] или 2-хлорэтанола [141] в водном растворе карбоната натрия или едкого натра или окисью этилена в водном этиловом спирте [141]. Можно также проводить моногидроксиэтилирование обработкой незамещенного амина или 4-тозиламинопроизводного [141] 2-хлорэтанола. Описана реакция монометиления аминогруппы в положении 4 [141], однако она плохо поддается контролю и частично проходит диметилирование [156]. Алкилирование аминогруппы в положении 4 или ее гидроксиалкилирование можно проводить и соединениями, у которых 4-аминогруппа уже содержит один алкил [166, 167]. Гидроксиалкилирование 2-нитро-*p*-фенилендиамина в жестких условиях может привести к 1-гидроксиалкиламино-4-дигидроксиалкиламино-2-нитробензолу, в то время как в тех же условиях 4-метиламиноизомер дает 1,4-бисгидроксиалкиламиносоединение [167]. Метилирование аминогрупп в 2-нитро-*p*-фенилендиаминах можно проводить также смесью формальдегида с серной кислотой при 40—120 °C [168].

В другом патенте [151] описана реакция 2-нитро-*p*-фенилендиамина с 1-хлор-2,3-эпоксипропаном, в результате которой получают 1,4-бис(3-хлор-2-гидроксипропил)диаминопроизводное, например XLV, применяемый для синтеза соединения XLVI

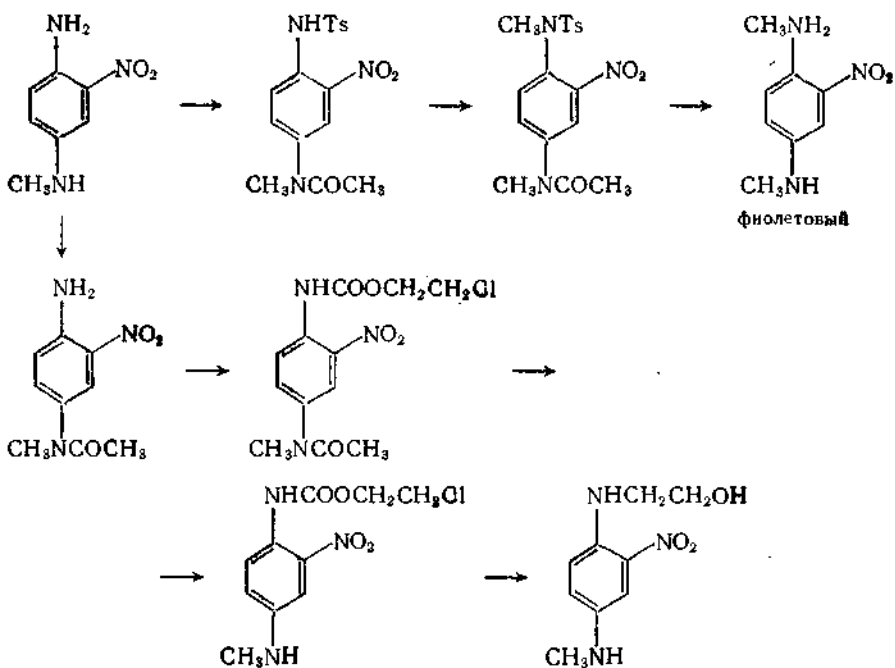


Ниже показаны способы алкилирования аминогруппы в положении 1 в нитро-*p*-фенилендиаминах. Один из них состоит из гидротитической перегруппировки 3-нитрокарбаминовой кислоты, однако значительно чаще применяют тозилирование аминогруппы в положении 1 в 4-ацетиламино-2-нитро-*p*-аминобензоле [166]. Сообщают [169] о непосредственном введении изопропильного остатка в аминогруппу в 1-положении 2-нитро-*p*-фенилендиамина продолжительным нагреванием с изопропиловым спиртом в 80%-ной серной кислоте.

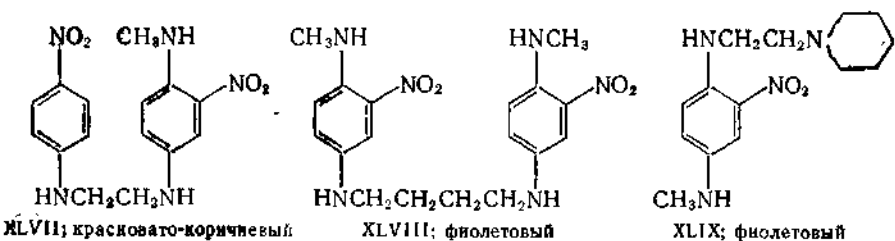
Бисалкилирование обеих аминогрупп можно проводить с помощью бистозильного производного 2-нитро-*p*-фенилендиамина



[170]



Аминоалкилирование аминогруппы, находящейся в *мета*-положении к нитрогруппе, можно проводить непосредственно диалкиламиноалкилхлоридами [149а, б] или косвенным путем, через *N*-хлоралкильное или *N*-бромалкильное производное, применяя 1-хлор-2,3-эпоксипропан или 1,2-дибромэтан [140б, 171] и затем соответствующий амин. 4-*N*-Бромалкиламиносоединения являются промежуточными продуктами в синтезе несимметричных двуядерных нитрокрасителей, например XLVII [149г]. Симметричные двуядерные красители, например XLVIII, можно получить аналогичным способом, но в одну стадию [149д]. Тем же путем, который был показан выше, но применяя в качестве алкилирующего агента 1,2-дибромэтан, получают 1-аминоалкиламинопроизводные, например XLIX

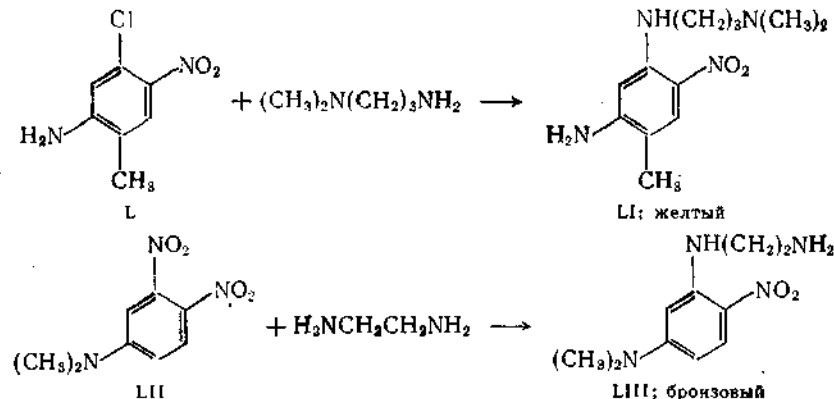


*N*-Хлоралкильные производные нитрокрасителей получают обработкой соответствующих *N*-гидроксиалкильных соединений тионилхлоридом [171].

В 4-нитро-*о*-фенилендиамине обычно алкилируется аминогруппа в положении 2 и поэтому таким способом получают замещенные, которые нельзя приготовить путем избирательного восстановления.

**Нуклеофильное замещение.** Можно получать *N*-замещенные 2-нитро-*п*-фенилендиамины из 4-амино-2-нитрохлорбензола, если предварительно защитить аминогруппу в положении 4 тозилорваннем.

3-Аминоалкиламинопроизводные 4-нитро-*м*-фенилендиамина получают нуклеофильным замещением хлора в соединении L или нитрогруппы в LII алифатическими аминами. В результате образуются красители LI и LIII. 1-Аминоалкиламинозамещенные 4-нитро-*о*-фенилендиамины можно готовить аминированием 2-фтор-5-нитроанилина [172]



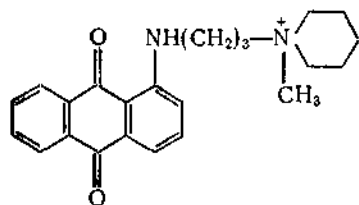
4-Фтор-2-нитроанилин и 4-фтор-3-нитроанилин можно применять для синтеза *N*-замещенных 2-нитро-*п*-фенилендиамина [173].

Нуклеофильное замещение подвижного хлора используют также для синтеза некоторых *N*-замещенных нитроаминофенолов [96].

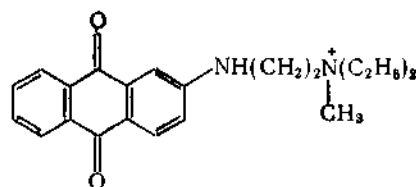
#### АНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

До 1960 г. были известны только отдельные случаи применения дисперсных антрахиноновых красителей в виде добавок к составам для крашения волос. Первые антрахиноновые красители для волос (например, LIV) были предложены вместе с другими органическими красителями, содержащими четвертичные аммониевые группы [150]. Многие антрахиноновые красители для волос содержат диалкиламиноалкиламиногруппы (ДААА), например 1-ДААА-антрахиноны [174]; 1-ДААА-4-гидроксиантрахиноны [175]; 2-ДААА-антрахиноны (LV) [176]; 1,4-, 1,5- и 1,8-бис(ДААА)антрахиноны

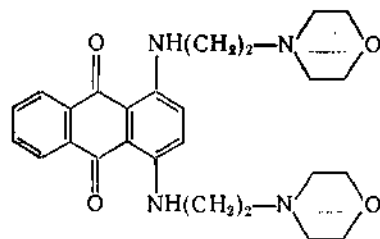
(LVI) [177] и 1,4-диамино-5-ДААА-антрахиноны (LVII) [178] и их четвертичные производные



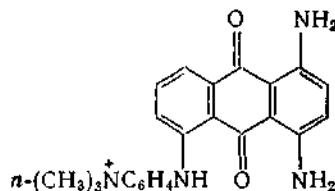
LIV; бордо



LV; золотистый



LVI; синева-зеленый



LVII; синий

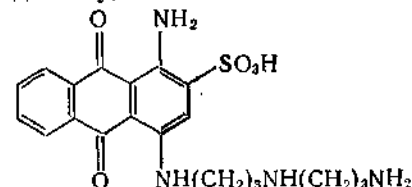
Описаны 5-(ω-аминоалкил)амино-1,4-диаминоантрахиноны и их 1,4-алкиламинопроизводные [179], а также 1,4-бис(ω-диалкиламино-β-гидроксиалкиламино)диаминоантрахиноны, которые получают взаимодействием диаминоантрахинона с эпихлоргидрином, а затем с вторичным амином [180]. Позднее было предложено применять для крашения волос в синева-серые тона четвертичные соли 2,4-бис(диметиламинофениламино)-1-гидроксиантрахинона [181], а также некоторые простые 1-аминоалкиламиноантрахиноны и их 4-метиламинопроизводные [182]. В другом патенте описаны красители, содержащие две NH<sub>2</sub>-группы и аминоалкильную боковую цепь, связанную с антрахиноновым ядром через атом кислорода или азота [183]. Они принадлежат к основным красителям благодаря наличию аминогрупп и поэтому отличаются высокой скоростью крашения и интенсивностью окрасок.

Растворимость антрахиноновых красителей можно повысить введением полиоксиэтиленовых боковых цепей. Таким образом получают солюбилизированные нейтральные дисперсные красители.

Для крашения волос можно применять также антрахиноновые красители, содержащие кислотные группы, например 1,4-диаминоантрахиноны, замещенные в положениях 2 или 5 алкиламино- или ариламиногруппой с кислотной группой в углеводородной цепи.

Были исследованы продукты взаимодействия бромаминовой кислоты с различными аминами и один из них (LVIII) оказался очень хорошим синим красителем для волос [186]. Этот краситель содержит одну сульфокислотную группу и две алифатических ами-

ногруппы и, по-видимому, является основным красителем



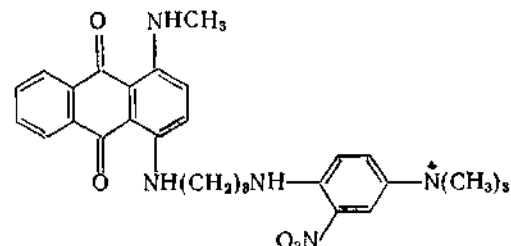
LVIII; синий

Недавно были предложены 1,4-диамино-4-азаантрахинон и его *N,N'*-дизамещенные. Заместителями могут быть алкил, аминоалкил, диалкиламиноалкил, гидроксипалкил, алкоксипалкил или арил.

Ниже приведены окраски волос, полученные с помощью различных производных антрахинона (R = H, аминоалкил, полиоксиэтилен или *N*-амидо-, карбоксиалкил-, арил-, сульфированная алкильная или арильная группа):

1-OCH <sub>2</sub> R	Желтый [184]
1-NHCH <sub>2</sub> R	Красный [174]
2-NHCH <sub>2</sub> R	Золотисто-желтый [176]
1,4-(NHCH <sub>2</sub> R) <sub>2</sub>	От синева-зеленого до синего [177]
1,5-(NHCH <sub>2</sub> R) <sub>2</sub>	Розовый с фиолетовым оттенком [177]
1,8-(NHCH <sub>2</sub> R) <sub>2</sub>	От розовато-лилового до фиолетового [177]
1-OH, 4-NHCH <sub>2</sub> R	Фиолетовый [175]
1-SCH <sub>2</sub> R, 4-NH <sub>2</sub>	Фиолетовый [184]
1,4-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 2-OCH <sub>2</sub> R	Красный [183, 185]
1,4-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 2-NHCH <sub>2</sub> R	Красный [183, 185]
1,4-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 2-N(CH <sub>2</sub> R) <sub>2</sub>	Синева-красный [183, 185]
1,4-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 5-OCH <sub>2</sub> R	Синева-красный [183, 185]
1,4-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 5-NHCH <sub>2</sub> R	Синий [185, 189]
1,4-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 5-N(CH <sub>2</sub> R) <sub>2</sub>	Синий [185]
1-OH, 2,4-[NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	Серый с фиолетовым оттенком [181]
1-NH <sub>2</sub> , 2-SO <sub>3</sub> H, 4-NHR	Синий [186]
1,4-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 2,3-(OCH <sub>2</sub> R) <sub>2</sub>	Синева-красный [184]

Окраски варьируют от желтых до синих. Можно получить и зеленый цвет, вводя в боковое арильное кольцо нитрогруппу, например LIX [142]



LIX; зеленый

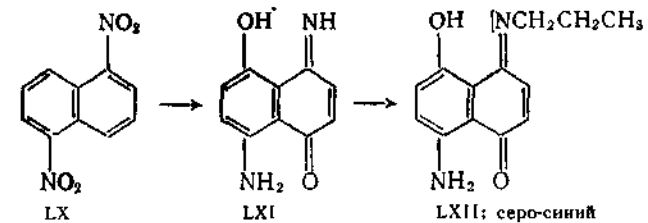
#### СИНТЕЗ

Для введения диалкиламиноалкиламино(ДААА)-группы в антрахиноновое ядро используют широко распространенные реакции. Например, моно-ДААА-антрахиноны получают нагреванием 1- или

## НАФТОХИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Одним из первых красителей для волос был 2-гидрокси-нафтохинон (лаусон). В дальнейшем оказалось, что для крашения волос можно применять и другие гидрокси-нафтохиноны. Например, 5-гидрокси-1,4-нафтохинон придает волосам золотистый оттенок [195], 5,8-дигидрокси-нафтохиноны окрашивают в сине-серые тона [195, 196], а 5,6,8-тригидрокси-нафтохиноны — в «тицианово-рыжий» цвет [195, 197].

Замещенные 1,4-нафтохинонимины, например LXII, можно получать конденсацией 5-амино-8-гидрокси-1,4-нафтохинона (LXI) с первичными аминами в водном растворе [198]. Соединение LXI синтезируют взаимодействием 1,5-динитронафталина (LX) с серой в масле при 95 °С



Кроме алкиламинов применяют также аминоспирты, алкоксиамины, гетероциклические аминсоединения и алифатические и ароматические первичные амины, содержащие третичную аминогруппу. Полученные соединения окрашивают в серо-синие и темно-синие тона. Из диаминов можно синтезировать производные биснафтохинониминов. Если в конденсации участвуют нитроамины, то присутствие желтой и синей составляющих придает красителю зеленый оттенок.

5,8-Дигидрокси-нафтохинон с первичными аминами дает синие красители [198].

## АЗОКРАСИТЕЛИ

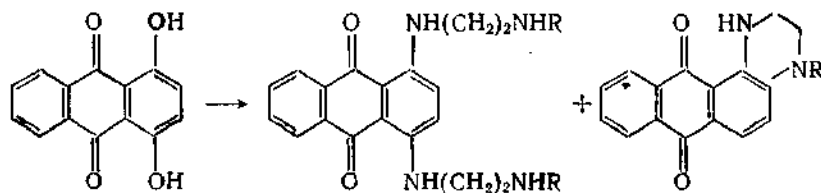
Кроме четвертичных аммониевых производных нитро- и антрахиноновых красителей применяют и азокрасители [150]. При сочетании аминодиметиланилинов с *N,N*-диметиланилином или нафтил-аминами с последующей кватернизацией получают красители от желтых до красновато-фиолетовых и черных оттенков, а из полиаминонафталинов — коричневые или коричневатые-черные дисазокрасители. Примеры окрасок этими красителями приведены в табл. V. 6 [1906].

Для крашения волос предложено также применять простейшие диаминоазосоединения [199] и кислотные красители, получающиеся сочетанием диазотированных аминбензолсульфокислот с ароматическими аминами и фенолами [200]. Особенно хороши окраски

2-хлорантрахинона с соответствующим диалкиламиноалкиламином в присутствии основания [174, 176]. 1-Гидрокси-4-ДААА-производные получают нагреванием хинизарина с диалкиламиноалкиламином [175]. Если реакцию проводят с избытком амина и в присутствии цинковой пыли, то замещаются обе гидроксильные группы и образуются 1,4-бис(ДААА)антрахиноны [177]. 1,5- и 1,8-бис(ДААА)-производные получают из соответствующих дихлорантрахинонов [177]. 1,4-Диамино-5-ДААА-антрахиноны получают замещением нитрогруппы в 1,4-диамино-5-нитроантрахиноне [178]. При взаимодействии пурпурина с *n*-аминодиметиланилином в присутствии борной кислоты происходит замещение 2- и 4-гидроксильной группы *n*-диметиламинофениламиногруппами [181].

Антрахиноны, содержащие кислотные группы в боковой цепи, получают нагреванием 1,4-диамино-5-нитроантрахинона или 1,4-диамино-2-хлорантрахинона с аминокислотой, например с *N*-метилтаурином [185]. Те же вещества применяют при синтезе аминантрахинонов с нейтральными или основными боковыми цепями [183, 184].

Аминоалкиламиногруппы можно вводить также взаимодействием соответствующего амина с 4-бром-1-метиламиноантрахиноном [182] или бромаминовой кислотой [186]. Реакция лейкохинизарина с диаминоалканами была недавно подвергнута детальному изучению. Оказалось, что необычность спектра продукта реакции с этилендиамином, которую ранее объясняли наличием водородных связей [191], зависит от того, что этот продукт является 6-β-аминоэтиламино-1,2,3,4-тетрагидронафто-2,3-хиноксалин-7,12-дионом, образовавшимся в результате окислительной циклизации промежуточной лейкоформы 1,4-бис-β-аминоэтиламиноантрахинона [192]. Было обнаружено [193], что 1,4-бис-(β-аминоэтиламино)антрахинон является основным продуктом реакции, если она проходит при 50 °С, но при 100 °С получают равные количества производных антрахинона и хиноксалина. 5,8-Дигидрокси-лейкохинизарин дает аналогичное производное хиноксалина [193]. При взаимодействии лейкохинизарина с 2-диалкиламиноэтиламинами и с 1,3- и 1,4-диаминоалканами получают обычные 1,4-дизамещенные антрахиноны [193]. Аналогичные производные хиноксалина образуются при реакции 1-хлорантрахинона с этилендиамином, *N*-метилэтилендиамином и *o*-фенилендиамином [194]

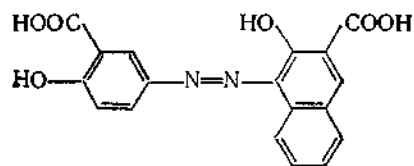


Т а б л и ц а V. 6

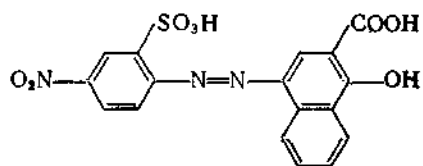
## Окраски волос основными азокрасителями [150]

Диазосоединения	Азосоставляющая	Положение, в котором проходит сочетание	Четвертичная соль (метильная)	Цвет волос
<i>n</i> -Диметиламино- <i>o</i> -нитроанилин	Диметиланилин	4	Моно	Темно-красный
	Диметиланилин	4	Бис	Золотистый
	1-Нафтиламин	4	Моно	Красновато-фиолетовый
	2-Нафтиламин	1	Моно	Красновато-коричневый
	1-Диметиламинонафталин	4	Моно	Красновато-фиолетовый
	1,5-Диаминонафталин	4,8-бис	Бис	Коричневый
	1,5-Диаминонафталин	4	Моно	Коричневый
	1,3,8-Триаминонафталин	4,5-бис	Бис	Коричневато-черный
<i>n</i> -Аминодиметилаанилин	1,3,5-Триаминонафталин	8	Моно	Черный
	2,4,8-Триаминонафталин	1	Моно	Черный
	Диметиланилин	4	Моно	Оранжевый
	1-Диметиламинонафталин	4	Моно	Оранжевый

волос кислотными красителями LXIII [201] и LXIV [202]:



LXIII; коричневый



LXIV; коричневый

Полигидроксиазобензолы (например, 2,3,4-; 3,4,5-; 2,4,6-; 2,4,2'-; 2,4,4'-; 2,3,4,4'-; 3,4,5,4'- и 2,4,6,4'-) и гидроксинаминоазобензолы (например, 2',4,2-; 2',3',4-; 4,4',2- и 2,4',4-) окрашивают волосы в желтый, зеленовато-желтый или красновато-желтый цвет [203].

4-Нитрофенилазоанилин, в котором аминогруппа замещена аминоалкильным остатком, совместим с основными антрахиноновыми красителями [179]. Другие основные азокрасители получают сочетанием 2-аминобензотиазола с *N*-(ω-аминоалкил)-*N*-алкиланилинами и их производными [204].

Для крашения волос применяют также азопиридины, полученные сочетанием диазотированных аминсульфокислот с диамино-,

дигидрокси- и амингидрокси-пиридинами. Хайлинготтер [205] приводит окраски 66 красителями этого типа, от желтого до сине-фиолетового. Цвет в основном зависит от пиридиновой компоненты, красители из 2,3-диаминопиридина — преимущественно желтые и оранжевые, из 2,5-диаминопиридина — пурпурные, а из 2,6-диаминопиридина — оранжевые и красные. Из сульфаниловой кислоты и 2-(2'-гидроксиэтиламино)-5-аминопиридина получают синевато-фиолетовый краситель, а из 4-аминодифениламин-2-сульфокислоты и 2,6-дигидрокси-пиридина — коричневый.

## КРАШЕНИЕ ВОЛОС С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕНОСЧИКОВ

Как сообщалось выше, разная проницаемость волос и шерсти и необходимость проведения крашения волос в мягких условиях не позволяет применять многие текстильные красители, обладающие молекулами больших размеров [14, 15; см. также 206].

Петерс и Стивенс [207] обнаружили способность некоторых органических растворителей служить переносчиками при крашении шерсти из водных ванн в сравнительно мягких условиях. Были сделаны попытки применить этот процесс для окраски волос. Предложено, например, использовать бензиловый спирт, амиллактат или амилловый спирт для содействия крашению кислотными, основными, прямыми, нейтральными, протравными красителями и даже пигментами [208]. Все применявшиеся красители плохо растворялись в водной ванне, однако в более позднем сообщении [209] было предложено применять этот процесс для растворимых анионных красителей с добавлением катионного поверхностно-активного вещества. Можно применять переносчики при крашении F. D. и C. красками в присутствии неорганических солей [210]. Рекомендуется улучшить процесс крашения с переносчиками добавлением в готовые формы различных твердых веществ [211], например бензойной кислоты, сложных эфиров, фенолмочевины и амидов.

Кроме перечисленных выше переносчиков предложены также целлолозь, карбитол и продукты конденсации изоамилового спирта с оксидом этилена [212], а также изопропиловый спирт [213]. В качестве переносчиков для дисперсных красителей применяют тетраэтилмочевину.

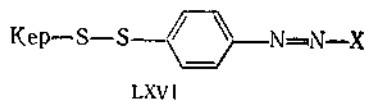
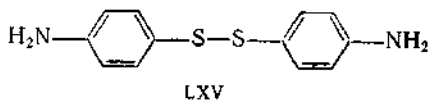
Одним из основных недостатков кислотных красителей является низкая устойчивость окрасок. Она может быть улучшена добавлением в красильный состав катионных поверхностно-активных веществ [215].

Крашение с переносчиками позволяет применить для окраски волос большую часть существующих текстильных красителей, но этот способ не получил широкого распространения и менее популярен, чем крашение оксидационными и нитрокрасителями. Наиболее существенный его недостаток — закрашивание кожи на голове.

## АКТИВНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Крашению волос активными красителями обычно предшествует обработка волос каким-нибудь восстановителем [216] или окислителем [217] или же полимером, содержащим тиоловые группы [218]. Иногда восстановление проводят одновременно с крашением. Применяют проционовые, дримареновые и цибакроновые, а также левафиксовые и ремазолевые красители, однако есть сообщение о том, что проционовые не вступают в реакцию при низких температурах и, кроме того, закрашивают скальп [219]. Потребность в свободных тиоловых группах объясняется тем, что реакционная способность SH-групп значительно выше, чем NH- или OH-групп (SH : NH : OH = 10000 : 100 : 1) [220]. Шански [221] показал, что при крашении Проционовым черным HGS необходимо восстановить волосы и добавить в красильную ванну какое-нибудь соединение, способное разорвать водородные связи, например мочевины или бромид лития. Можно вести крашение, осаждая внутри волос альгиновую кислоту и затем обрабатывая их активным красителем [222], или сначала окрашивать альгинат активным красителем и затем вводить его в волосы с помощью кислотной обработки.

Для крашения волос применяли также активные красители, содержащие —S—SO<sub>3</sub>Na-группы [223, 224] и винилсульфоновые группы [224]. Был получен и новый тип активного красителя сочетанием бисдиазониевой соли соединения LXV с соответствующей азокомпонентой. Крашение им проводят в присутствии восстановителя [225]. Возможно, что при этом происходит разрыв дисульфидной связи и полученный краситель, содержащий тиоловые группы, соединяется с остатком цистеина, образуя ковалентную связь с кератиновой цепью (LXVI). Такие красители дают окраски от оранжево-желтой, с применением в качестве азокомпоненты 2-нафтиламина, до коричневой с фиолетовым оттенком — с фенил-гамма-кислотой



Бродбент опубликовал детальный обзор крашения волос активными красителями [226], в котором он делает заключение об ограниченной возможности применения их из-за трудностей процесса крашения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Schopping, J. K. H. van Sluis, *Perfumery and Essent. Oil Record*, **51**, 181 (1960). — 2. M. Den Beste, A. Moyer, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **19**, 595 (1968). — 3. R. A. Nicolaus, M. Piatelli, *J. Polymer Sci.*, **58**, 1133 (1962). — 4. H. S. Raper, *Biochem. J.*, **21**, 89 (1927); W. L. Dullère, H. S. Raper, *ibid.*, **24**, 239 (1930); R. D. H. Head, H. S. Raper, *ibid.*, **27**, 36 (1933). — 5. R. H. Thomson, «*Chemistry of Natural and Synthetic Colouring Matters and Related Fields*» (T. S. Gore, B. S. Joski, S. V. Sunthakar, B. D. Tilak, eds.), p. 99. Academic Press, New York, 1962. — 6. H. C. Sorby, *J. Anthropol. Inst. G. B.*, **8**, 1 (1878). — 7. S. Rothman, P. Flesch, *Proc. Soc. Exptl. Biol., Med.*, **53**, 134 (1943). — 8. P. Flesch, E. J. Esoda, S. A. Katz, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **11**, 777 (1967). — 9. F. E. Wall «*Cosmetics-Science and Technology*» (E. Sagarin, ed.), Wiley (Interscience), New York, 1957. — 10. G. R. Hughes, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **10**, 159 (1959). —
11. A. Rosienberg, G. S. Kass, *Soap, Perfumery Cosmetics*, **39**, 45 (1966). — 12. R. G. Harry, «*Modern Cosmetology*», vol. 1, p. 482. Leonard Hill, London, 1955; D. L. Underwood, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **12**, 155 (1961). — 13. J. Menkart, L. J. Wolfram, I. Mao, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **17**, 769 (1966). — 14. H. Wilmsmann, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **12**, 490 (1961). — 15. A. W. Holmes, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **15**, 595 (1964); *Proc. 3rd Intern. Wool Textile Res. Conf. Paris*, 1965, vol. 3, p. 79. — 16. G. S. Kass, L. Hoehn, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **12**, 146 (1961). — 17. Фр. пат. 460566. — 18. Rule, англ. пат. 200375. — 19. P. Monnet, фр. пат. 158558. — 20. P. Monnet, фр. пат. 482012.
21. Schwarzkopf, пат. ЮАР 61/937. — 22. Therachemie, англ. пат. 896197. — 23. а) F. Winter, *Am. Perfumer Essential Oil Rev.*, **63**, 418 (1948); б) *idem*, *ibid.*, **64**, 138, 213 (1949); в) R. L. Goldenberg, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **2**, 291 (1948); г) G. S. Kass, *Am. Perfumer Aromat.*, **71**, 25, 47 (1956); д) R. Heilingotter, *ibid.*, **75**, 19 (1960); е) R. L. Goldenberg, H. H. Tucker, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **19**, 423 (1968). — 24. A. W. Hofmann, *Jahr. Chem.*, **42** (1863). — 25. H. Erdmann, E. Erdmann, герм. пат. а) 47349; б) 51073; в) 80814, г) 92006; д) 98431. — 26. R. Charle, G. Sag, *Manufacturing Chemist Aerosol News*, **33** (1967). — 27. Schwarzkopf, а) герм. пат. 1145746; б) англ. пат. 1015022; в) Wella, пат. США 3216899; г) Interpal, англ. пат. 983207; д) L'Oreal, англ. пат. 1079553; е) Therachemie, кан. пат. 812216. — 28. L'Oreal, англ. пат. 1025916. — 29. F. W. Lange, а) *Fette, Seifen Anstrichmittel*, **67**, 222 (1965); б) *Arch. Biochim. Cosmet.*, **9**, 185 (1966); в) *Am. Perfumer and Cosmetics*, **80**, 33 (1965); г) R. Heald, *Schimmel Briefs*, N 377 (1966); д) K. Bergwein, *Ruchstoffe, Aromen, Körperpflegemittel*, **136** (1967). — 30. Therachemie, англ. пат. 1146061. —
31. Therachemie, пат. ЮАР 68/2753. — 32. G. S. Kass, *Am. Perfumer Aromat.*, **71**, 35 (1956). — 33. H. H. Tucker, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **18**, 609 (1967). — 34. R. Heilingotter, *Am. Perfumer Essent. Oil Rev.*, **69**, 345 (1954). — 35. Silver Springs Bleaching and Dyeing Co., англ. пат. 270075. — 36. Farbwerke Hoechst, герм. пат. 293581. — 37. A.-G. Anilin-Fabrik, герм. пат. 103505. — 38. A.-G. Anilin-Fabrik, герм. пат. 276761. — 39. Bertram, герм. пат. 255858. — 40. E. Konrad, *Parfuem. Kosmetik*, **48**, 32 (1967); J. F. Corbett, *J. Chem. Soc.*, B 823 (1969).

41. Therachemie, англ. пат. 1023327. — 42. Farbwerke Hoechst, герм. пат. 228245. — 43. Schmid, герм. пат. 210643. — 44. J. F. Corbett, неопубликованные материалы. — 45. Schwarzkopf, англ. пат. 973599. — 46. MLB, герм. пат. 162625. — 47. IG, герм. пат. 51073. — 48. Schwarzkopf, герм. пат. 1176318. — 49. Schwarzkopf, англ. пат. 1024414. — 50. Schwarzkopf, фр. пат. 1398193.

51. Schwarzkopf, англ. пат. 1026978. — 52. F. W. Lange, Proc. Intern. Color Meeting, Lucerne (1965), Musterschmidt-Verlag, Göttingen, 1966, II, p. 606; Schwarzkopf, англ. пат. 1153196. — 53. Schwarzkopf, пат. США 3200040. — 54. R. Heald, Schimmel Briefs N 337 (1966). — 55. Schwarzkopf, англ. пат. 1153247. — 56. Warner-Lambert, пат. США 3359168. — 57. а) F. W. Lange, Fette, Seifen Anstrichmittel, 69, 349 (1967); б) Perfumery Essent. Oil Rev., 447 (1967). — 58. L. K. I. Tong, J. Phys. Chem., 58, 1090 (1954). — 59. J. F. Corbett, J. Chem. Soc., B 213 (1969). — 60. E. Bandrowski, Ber., 27, 480 (1894).

61. E. Erdmann, Ber., 37, 2906 (1904). — 62. R. Willstätter, E. Mayer, Ber., 37, 1494 (1904). — 63. A. G. Green, J. Chem. Soc., 103, 933 (1913). — 64. A. Heidushka, E. Goldstein, Arch. Pharm., 254, 584 (1916); J. I. Ritter, G. H. Schmidt, J. Amer. Chem. Soc., 51, 1588 (1929). — 65. L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 52, 4915 (1930); W. M. Lauer, C. J. Sunde, J. Org. Chem., 3, 261 (1938). — 66. A. Ginzell, Melland Textilber., 29, 384 (1948); W. Wittenberger, Seifen-Öle-Fette-Wäsche, 77, 314 (1951); F. W. Lange, Am. Perfumer Cosmetics, 80, 33 (1965). — 67. C. J. Sunde, W. M. Lauer, J. Org. Chem., 17, 609 (1952). — 68. J. F. Corbett, J. Soc. Dyers Colourists, 85, 71 (1969). — 69. H. E. Cox, Analyst, 59, 3 (1934); H. E. Cox, J. U. Lewin, ibid., 60, 350 (1935). — 70. M. Altman, M. Rieger, J. Soc. Cosmetic Chemists, 19, 141 (1968).

71. M. Dolinsky, C. H. Wilson, H. H. Wisnesky, F. X. Demers, ibid., 19, 41 (1968). — 72. J. F. Corbett, J. Chem. Soc., B 818 (1969). — 73. M. Altman, M. Rieger, J. Soc. Cosmetic Chemists, 20, 395 (1969); ср. R. Heilingotter, ibid., 19, 823 (1968); Am. Perfumer Cosmetics, 83, 12; 35 (1968). — 74. W. E. Austin, «Principles and Practice of Fur Dressing and Fur Dyeing», p. 164. Van Nostrand, New York, 1922. — 75. G. Sandberg, J. Soc. Dyers Colourists, 72, 277 (1956); W. E. Austin, ibid., 72, 574 (1956). — 76. H. E. Cox, Analyst, 65, 393 (1940). — 77. J. F. Corbett, Proceedings of the Joint Conference on Cosmetic Science. The Toilet Goods Assoc. Washington, D. C. 159 (1968). — 78. J. F. Corbett, J. Soc. Cosmetic Chemists, 20, 253 (1969). — 79. A. Bernthsen, H. Schweizer, Ann., 236, 332 (1886). — 80. R. Nietzki, Ber., 16, 464 (1883); O. N. Witt, Ber., 12, 931 (1879).

81. J. F. Corbett, J. Chem. Soc., B 827 (1969). — 82. G. Heller, Ann., 392, 25, 43 (1912). — 83. AGFA, герм. пат. 179294; 179295. — 84. AGFA, герм. пат. 204596. — 85. H. D. Gibbs, W. L. Hall, W. M. Clark, U. S. Publ. Health Rep., Suppl. No. 69 (1920). — 86. J. F. Corbett, J. Chem. Soc., B 1418 (1970). — 87. F. Brody, M. S. Burns, J. Soc. Cosmetic Chemists, 19, 361 (1968). — 88. J. F. Corbett, Chimia (supplement) 3rd Intern. Symp. Color Chem., 140 (1968). — 88a. К. Венкатараман, Химия синтетических красителей. Т. II. Л., Госхимиздат, 1957. 872 с. — 89. L. K. I. Tong, M. Giesmann, Phot. Sci. Eng., 6, 319 (1964); J. F. Corbett, J. Chem. Soc., B 207 (1969). — 90. Winthrop Chem. Co., пат. США 2162458.

91. H. Burton, J. L. Stoves, Nature, 165, 569 (1950); J. Soc. Dyers Colourists, 66, 474 (1950); H. Burton, J. Soc. Cosmetic Chemists, 2, 240 (1951). — 92. Gillette, англ. пат. 1063979. — 93. Gillette, англ. пат. 1012793. — 94. Gillette, англ. пат. 1066250. — 95. Farbwerke Hoechst, герм. пат. 263105. — 96. L'Oreal, англ. пат. 802554. — 97. L'Oreal, англ. пат. 831851. — 98. L'Oreal, англ. пат. 857070. — 99. L'Oreal, англ. пат. 951509. — 100. L'Oreal, англ. пат. 987342.

101. L'Oreal, англ. пат. 805746. — 102. Gillette, англ. пат. 992150. — 103. Gillette, англ. пат. 995870. — 104. L'Oreal, фр. пат. 1461395. — 105. R. Lantz, E. Mi-

chel. Bull. Soc. Chim. France, 2402 (1961). — 106. L'Oreal, пат. США 3236734. — 107. L'Oreal, англ. пат. а) 754948; б) 889812. — 108. R. Lantz, E. Michel, Bull. Soc. Chim. France, 353 (1962). — 109. R. Lantz, E. Michel, Bull. Soc. Chim. France, 534 (1964). — 110. J. Ueyanagi, App. Report Takeda Res. Lab., 8, 22 (1949).

111. G. W. Amery, J. F. Corbett, J. Chem. Soc. (C), 1053 (1967). — 112. P. E. Verkade, C. P. van Dijk, W. Meerburg, Rec. Trav. Chim., 65, 346 (1946). — 113. E. R. Riegel, H. W. Post, E. E. Reid, J. Amer. Chem. Soc., 51, 505 (1929). — 114. J. F. Corbett, J. Chem. Soc. (C), 611 (1967). — 115. J. F. Corbett, J. Chem. Soc. (C), 2308 (1966). — 116. J. F. Corbett, J. Chem. Soc. (C), 2101 (1970). — 117. J. M. Bird, J. F. Corbett, J. Chem. Soc. (C), в печати. — 118. K. von Auwers, E. Borsch, Ber., 48, 1710 (1915); ibid., 54B, 1291 (1921). — 119. F. Kehrmann, M. Mattisson, Ber., 39, 135 (1906); K. von Auwers, E. Murbe, K. Saurwein, G. Deines, J. Schornstein, Fortsch. Chem. Phys., 18 (2), 42 (1924—6). — 120. F. Kehrmann, W. Poplawski, Ber., 42, 1275 (1909).

121. R. Möhlau, Ber., 25, 1055 (1892). — 122. L. Horner, K. Sturm, Ann., 608, 128 (1956). — 123. E. Müller, Ber., 22, 857 (1889). — 124. E. Rodd, «Chemistry of Carbon Compounds», Vol. IIIA, p. 229. Elsevier, New York, 1954. — 125. H. Musso, Angew. Chem., 73, 665 (1961). — 126. F. Henrich, F. Götz, Ber., 58, 1055 (1925). — 127. H. S. Redgrove, Perfumery and Essent. Oil Record, 31, 199 (1940). — 128. Wert, Seifenstieder-Ztg., 62, 267 (1935). — 129. а) Shulton, англ. пат. 932489; б) Ashe Chemical Ltd., англ. пат. 942499; в) Revlon, англ. пат. 1010973; г) C. Westerberg, пат. США 2719104; д) Yamahatsu Sangyo Kaisha пат. ФРГ 1439307. — 130. Unilever, англ. пат. а) 1107463; б) 1134347; в) 1134348.

131. AGFA, герм. пат. 103505. — 132. M. H. Daniels, Drug Cosmetic Ind., 82, 158, 243 (1958). — 133. а) J. C. Brown, J. Soc. Cosmetic Chemists, 18, 225 (1967); б) P. Alexander, Am. Perfumer and Cosmetics, 82, 31 (1967). — 134. R. S. Heald, Am. Perfumer and Cosmetics, 78, 40 (1963). — 135. J. F. Corbett, J. Soc. Dyers Colourists, 83, 273 (1967). — 136. J. F. Corbett, Spectrochim. Acta, 23A, 2315 (1967). — 137. Unilever, англ. пат. 707618. — 138. Unilever, англ. пат. 741334. — 139. L'Oreal, а) англ. пат. 768220; б) бельг. пат. 621355. — 140. а) Bristol Meyers, англ. пат. 955743; б) Clairol, англ. пат. 990334.

141. Clairol, пат. США 3168442. — 142. Unilever, англ. пат. 1080154. — 143. L. Oreal, англ. пат. а) 1061515; б) 1104970; бельг. пат. в) 680002; г) 715165; д) 715166; е) фр. пат. 1411124. — 144. Sandoz, швейц. пат. 479302. — 145. Clairol, англ. пат. 1136659. — 146. а) Clairol, англ. пат. 1140445; б) Revlon, фр. пат. 2000450. — 147. L'Oreal, англ. пат. 812211. — 148. L'Oreal, бельг. пат. 690591. — 149. L'Oreal, а) англ. пат. 1008844; бельг. пат. б) 684859; в) 684763; г) 701743; д) 701774. — 150. Therachemie, англ. пат. 909700.

151. Revlon, англ. пат. 1093506. — 152. Therachemie, а) пат. ФРГ 1087565; L'Oreal, англ. пат. б) 867220; в) 1076915. — 153. Therachemie, пат. ФРГ 1114775. — 154. Unilever, англ. пат. 1050489, 1053369. — 155. Revlon, фр. пат. 1496528. — 156. J. F. Corbett, A. G. Fooks, J. Chem. Soc. (C), 1136 (1967). — 157. Cilleite, англ. пат. заявка № 32963/68. — 158. H. H. Hodgson, J. H. Crook, J. Chem. Soc., 2976 (1932). — 159. D. P. Ainsworth, H. Suschitzky, J. Chem. Soc. (C), 111 (1966). — 160. H. King, J. Chem. Soc., 1059 (1927).

161. F. Reverdin, A. Dresel, Ber., 38, 1593 (1905). — 162. O. L. Brady, J. N. Day, C. V. Reynolds, J. Chem. Soc., 2264 (1929). — 163. F. Kehrmann, Ber., 28, 1708 (1895). — 164. J. F. Corbett, J. Soc. Cosmetic Chemists, 18, 693 (1967). — 165. M. Bil. Chem. Ind., 694 (1969). — 166. L'Oreal, фр. пат. 1411124; англ. пат. 1061515. — 167. L'Oreal, англ. пат. 1104974. — 168. Bristol-Meyers, фр. пат. 2008431. — 169. A. Halasz, Chem. and Ind., 955 (1969). — 170. Gillette, англ. пат. заявка 52306/68.

171. L'Oreal, бельг. пат. 684863. — 172. M. *Bul. Chem. Ind.*, 198 (1969). — 173. Clairol, англ. пат. 1206491; 1206492. — 174. L'Oreal, фр. пат. 1379649. — 175. L'Oreal, англ. пат. 1053535. — 176. L'Oreal, англ. пат. 1053536. — 177. L'Oreal, англ. пат. 1053300. — 178. L'Oreal, англ. пат. 1080164. — 179. L'Oreal, фр. пат. 1516943. — 180. Revlon, фр. пат. 1478780.

181. L'Oreal, англ. пат. 1050863. — 182. L'Oreal, бельг. пат. 692346. — 183. Therachemie, англ. пат. 1005915. — 184. Therachemie, англ. пат. 957119. — 185. Therachemie, англ. пат. 1005913. — 186. Clairol, англ. пат. 969377. — 187. Clairol, англ. пат. 1134953. — 188. Clairol, пат. ЮАР 67/2346. — 189. L'Oreal, англ. пат. 1080264. — 190. а) G. *Katopissis, A. Bugaut, J. Bertrand, J. Soc. Cosmetic Chemists*, 15, 411 (1964); б) P. *Berth, W. J. Kaiser, ibid.*, 18, 705 (1967).

191. M. S. *Symon, J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1974 (1963). — 192. M. S. *Symon, D. P. Waller, Tetrahedron Let.*, 1527 (1967). — 193. C. W. *Greenhalgh, N. Hughes, J. Chem. Soc. (C)*, 1284 (1968). — 194. H. P. *Kolliker, P. Caveng, Chimia*, 20, 281 (1966). — 195. Gillette, англ. пат. 889813. — 196. Clairol, англ. пат. 1003600. — 197. Clairol, фр. пат. 1379157. — 198. Clairol, англ. пат. 1097271. — 199. Therachemie, англ. пат. 1008858. — 200. Therachemie, англ. пат. 1014720.

201. Breck, пат. США 2775972. — 202. DuP, пат. США 2532588. — 203. L'Oreal, англ. пат. 938045. — 204. L'Oreal, фр. пат. 1560664. — 205. R. *Heilingotter, Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 69, 683 (1967). — 206. R. *Wilmsmann, Am. Perfumer and Aromat*, 75, 41 (1960). — 207. L. *Peters, C. B. Stevens, Dyer*, 115, 327 (1956); *J. Soc. Dyers and Colourists*, 72, 100 (1956); *ibid.*, 73, 23 (1957). — 208. L. *Peters, C. B. Stevens, а) англ. пат. 826479; б) L'Oreal, англ. пат. 840904. — 209. Rapidol, англ. пат. 918597. — 210. Gillette, пат. США 3352755.*

211. Unilever, англ. пат. 1096943. — 212. L'Oreal, англ. пат. 819184. — 213. Superma, англ. пат. 979292; 979294. — 214. Clairol, англ. пат. 979405. — 215. J. W. *Oretup, пат. США 2208594, 2359783; Avon Products, кан. пат. 753613. — 216. Turner Hall, англ. пат. 951021; Precision Processes, англ. пат. 1016951. — 217. Unilever, кан. пат. 771632. — 218. L'Oreal, фр. пат. 1440691. — 219. P. *Alexander, Am. Perfumer Cosmetics*, 82, 31 (1967). — 220. J. F. *Corbett, Proc. 3rd Intern. Wool Textile Res. Conf., Vol. III, p. 321 (Paris), 1965.**

221. A. *Shansky, Am. Perfumer Cosmetics*, 81, 23 (1966). — 222. Schwarzkopf, пат. ФРГ 1247552. — 223. Pariphar, пат. ФРГ 1194099. — 224. Pariphar, англ. пат. 1009796. — 225. L'Oreal, англ. пат. 833809. — 226. A. D. *Broadbent, Am. Perfumer Cosmetics*, 78, 21 (1963).

Азацианин 402  
Азирдиниллы 59  
Азокрасители 23, 29, 34, 105, 158, 159, 453  
для шерсти 99  
медные комплексы 44  
методы получения 167, 179  
нафталинового ряда 158, 200

Акриламиды 27, 29  
Акрилолэмины 263  
Активная группа, идентификация 318  
Активный голубой 43 18  
Активный желтый 2К 18  
Активный желтый 43Т 18  
Активный золотисто-желтый КХ 18  
Активный красный 41 254  
Активный черный 4СТ 18  
Активный ярко-голубой 2КТ 18  
Активный ярко-голубой КХ 18  
Активный ярко-красный 2С 18  
Активный ярко-красный 5СХ 18  
Активный ярко-фиолетовый 2КТ 18  
Алкандикарбоксамиды 25  
Алкамонокрбоксамиды 18  
Алкамонокрбоксилаты 26  
Алкасульфонамиды 33  
Алкандикарбоксамиды 31  
Алкеномонокрбоксамиды 27  
Алкенисульфонамиды 33  
7-Алкил-7-аминокумарины 366  
Алкилкарбаматы 122  
Алкилкарбоксамиды 32  
7-Алкокси-3-гетерилкумаринны 371  
4-Алкоксинафталимины 381  
7-Алкокси-3-фенилкумаринны 370  
Аминоазокрасители 130, 171, 200, 340  
2-Амино-5-гидрокситолуол 424  
3-Амино-2-гидрокситолуол 424  
n-Аминодиметиламинлы 454  
n-Аминодифениламин 424  
7-Амино-4-метилкумаринны 367  
Аминотриазины 129  
β-Аминоэтилсульфоны 48  
β-Аминопропионамиды 21  
β-Аминоэтилсульфоны 43  
Антра Брайнер 330  
Антрахинона производные 481, 483  
Арилизирование 390  
Арилизующие агенты 384  
Арилизарбаматы 121  
Ацетамиды 18  
4-Ациламиноафталимины 380  
Ацилизующие агенты 89

Вазазолы 36  
Бензазолы 108, 384, 386  
Бензидинсульфоны 407  
Бензойной кислоты производные 386  
Бензоксазолы 109, 385  
5,6-Бензоксумарин-3-карбоновой кислоты  
производные 362  
Бензотриазолы 109  
Бензотрифенидиоксид 48  
Бисаронламинностильбены 341  
Бисацетиламинностильбены 344  
Биснафтоотриазолилстильбены 343  
Бистриазиниламинностильбены 347  
колористические свойства 351  
кристаллические формы 353  
Бланкан 370  
Бланкит 330  
Бланкофор 330  
Бланкофор В 344, 404  
Бланкофор G 343, 357  
Бланкофор R 344, 346, 404  
Бланкофор WT 404  
Блантофор 330  
Брайнер 330  
Бранко Калкофлов 330

БСДС (бензидинсульфондисульфокислота) 407

Вайстомер Вольфен 330  
Верофикс 17  
Винилсульфонамиды 36  
Винилсульфоны 47, 48, 49, 263, 316  
Волокно (а)  
белковое 252, 319  
вискоза 309, 334  
вискозное штапельное 278, 281, 282, 284  
кератиновое 132, 291  
купрам 309  
модификация 257  
нитрон 291  
полиакрилонитрильное 334, 392  
полнамидные 17, 19, 253, 288, 318, 334, 392  
полипропиленовое 334  
полиэфирное 334, 335, 337  
свойства 245  
требования 245  
целлюлозные 132, 245, 277, 292, 314

Галогенакриламиды 29  
β-Галогенвинилсульфоны 48  
Галогенмаленимины 31  
Галогенпропионамиды 20  
Галоген-симм-триазиниламинпроизводные 88, 93  
Галоген-симм-триазинилкарбамонхлориды 101  
Галоген-симм-триазины 101  
N-(β-Галогенэтан)амины 52  
β-Галогенэтансульфонамиды 33  
β-Галогенэтиламинны 50  
β-Галогенэтилпипразолины 52  
β-Галогенэтилсульфоны 37  
Гематин 421  
7-N-Гетерилкумаринны 372, 374  
Гетероциклических карбоновых кислот производные 389, 397  
Гидразины N,N-дизамещенные 105  
Гидразона производные 266  
7-Гидроксикумаринны 370  
2-Гидрокси-1,4-нафтохинон 421  
7-Гидроксифенилкумаринны 370, 371  
Глюксальдиуред 129

Дайтофор 330  
ДАС 344, 346, 357, 404, 407, 408  
цис-транс-изомерия производных 352  
1,2,3-триазольные производные 357  
Дифетин 359  
Дегидротетрагидринсульфонкислота 95  
Дейфтуайт 330  
2,4-Диаминанизол 425  
3,4-Диаминотолуол 424  
3,5-Диаминифенол 425  
4,5-Диарилдизазолы 404  
Дикарбоксамиды 31  
n-Диметиламино-о-нитровинидин 454  
1,3-Дифенилпипразолина производные 376, 379  
1,3-Дифенилпипразолины 378  
Дихлортриазины 263  
Дихлорхиноксалины 263  
ДОПА (3,4-дигидроксибензиданин) 420  
ДОПАхинок 420  
ДОПАхром 420  
Драголюкс 370  
Дрималан F 17  
Дримарены 16, 263, 316

Закон Вебера — Фехнера 334

Изохинолина производные 113, 427  
Иттион ярко-синий 15R 57

Кавалитовый красный Y 113  
 Казеин 253  
 Кайколл 330  
 Калкобонды 276  
 Калкобонд красный 3В 129  
 Калкофлор белый 5В 407  
 Калкофлор белый 2ГТ 345  
 Калкофлоруайт 330  
 Калфор 330  
 4-Карбоксиноричной кислоты производные 395  
 Карбостирила производные 375  
 Кератин 253  
 Комплексы  
 кобальтовые 61, 73, 208  
 медные 197, 200, 273  
 хромово-кобальтовые 136  
 хромовые 61, 132, 136, 208  
 хромовые катионные 137  
 Коричной кислоты производные 387  
 Краситель(ы)  
 азометиновые 432  
 акриламидные 28  
 активность 258, 267, 272  
 активные для волос 456  
 N-алкилсульфонамидные 110  
 аминокантрахиноновые 130  
 антрахиноновые 23, 29, 34, 105, 158, 220, 228, 449, 450, 451  
 аутооксидационные для волос 422, 433, 434, 436  
 ацилигидразониевый 85  
 ацилированные 19, 30, 31  
 аэрозоли для волос 457, 458  
 баяфиксановые 305  
 винилсульфоковые 264  
 галогентриазинные 31, 59  
 гидролиз 236  
 дисперсные 19, 49, 50, 171  
 диффузия 267, 274, 277  
 дихлор-сим-триазиндиаминовые 91  
 дихлортриазинные 272, 280, 285, 297, 301, 313, 314  
 дихлорхиноксалиновые 272, 280, 297  
 для волос 420, 423, 442, 444, 445  
 для печати 20, 23, 27, 74, 90, 93, 139  
 для полиамидных волокон 17, 19, 33, 44, 49, 60, 66, 78, 90, 142, 291, 294  
 для стеклянных волокон 96  
 для хлопка 17, 39, 128, 133  
 для цветной фотографии 114  
 для целлюлозы 16, 41, 43, 50, 66, 93, 117, 130, 273  
 для шелка 61  
 для шерсти 17, 18, 20, 21, 23, 26, 29, 33, 53, 62, 67, 142  
 дримареновые 77, 299, 305, 456  
 индямияновые 430, 432  
 индосанлиновые 431, 432  
 иргалановые 47  
 кавалитовые 113  
 канцерогенное действие 18, 426  
 катионные 65  
 ксантоновые 239  
 кубовые 67  
 ланазоловые 21  
 левафиксовые 56, 56, 108, 112, 113, 273, 310, 456  
 металлческие комплексы 295, 441  
 металлсодержащие 197  
 металлфаллоцианиновые 133, 273  
 метилдотриазинные 130  
 миграция в смолы 307  
 монохлортриазиниловые 96, 314  
 нафтохиноновые 453  
 нерастворимые в воде 289, 291  
 оксидационные 422, 423, 426, 427  
 пиридинового ряда 426

Краситель(ы)  
 полифункциональные 137, 272  
 примазинные 22, 74, 305  
 процилановые 25, 289, 290  
 проциллиновые 54, 60, 93  
 проционовые 39, 92, 93, 94, 97, 260, 289, 290, 299, 300, 305, 306, 308, 310, 456  
 проционовые супра 94  
 растворимые в воде 77, 90, 289, 291  
 реактоновые 77, 78, 299, 305, 308, 310  
 реактоновые 108, 109  
 резакроновые 127  
 ремазоловые 33, 39, 47, 264, 270, 302, 305, 310, 456  
 ремалановые 47  
 светопрочные 197  
 солдзоловые 23  
 степень фиксации 252  
 субстантивность 250, 267, 275  
 β-сульфоксэтилсульфоновые 41  
 β-сульфотиопропиламидные 23  
 требования 258  
 триазинные 135, 256, 259, 299  
 трифенилметановый 239  
 трихлорпиримидиновые 299, 301, 316  
 трихлорхиноксалиновые 301  
 флуоресцентные 329  
 хлорпиримидиновые 85  
 фиксация 132, 276, 277, 281, 310  
 фталцианиновые 23, 67, 72, 78, 105, 183, 158  
 β-хлорпропиламидные 27  
 хлортриазинные 92, 98  
 β-хлортетилсульфоковые 134  
 хромировочные 28  
 цибакроновые 93, 94, 97, 299, 305, 310, 456  
 элизвановые 119  
 Красящая способность 171, 267  
 Крашение  
 аниновыми красителями 284, 295  
 аутооксидационное 433, 434, 438  
 вискозного штапелья 289  
 в кислой среде 276  
 волос 422, 423, 424, 425, 428, 429, 454, 455, 456  
 из ванны с большим модулем 197, 261, 268  
 из ванны с низким модулем 300  
 из разбавленных растворов 54, 77, 108, 114  
 методом истощения ванны 278, 298  
 методом нормального крашения 298  
 на перфорированных навяхах 300  
 непрерывными методами 198, 266, 391, 303  
 однофазное двухкомпонентное 65  
 оксидационное 424, 432  
 вед-рол методом 300, 301  
 плотноканых материалов 299  
 плюсоангием 27, 31, 98, 116, 121, 129, 132, 266, 275, 281  
 плюсовочно-запарным методом 262, 301, 316  
 плюсовочно-накатным методом 279, 280, 284, 285, 300, 302, 307  
 плюсовочно-термозольным методом 301  
 полипропиленовых волокон 91  
 смещивания тканей в кислой среде 27, 127, 276  
 теплое 40  
 хлопья 299, 301  
 ходовое 20, 54, 55, 73, 78, 93  
 целлюлозы 19, 21, 26, 26, 27, 32, 37, 40, 59, 91, 249  
 шерсти 26, 256, 289, 291  
 Кротонамиды 27, 39  
 Кумарина производные 359

Ланазол 17  
 Левафикс(ы) 16, 17, 263  
 Левафиксовый Р 282  
 Левафиксовый желтый E-RL 296  
 Левафиксовый золотисто-желтый E-G 296  
 Левафиксовый ярко-желтый E-3G 296  
 Левафиксовый ярко-красный E-2B 113, 249, 250, 259, 280, 281, 284, 285, 286, 294, 296  
 Левафиксовый ярко-красный P-3B 279, 294  
 Левафиксовый ярко-синий E-B 296  
 Левогены 313  
 Лейкопур 330  
 Лейкофор 330  
 Люминофоры 336  
 Меланоидины Майярда 457  
 4-Метил-3-аминофенол 425  
 N-Метил-п-аминофенол 424  
 6-Метил-3-аминофенол 425  
 Метилсульфонилпиримидины 263  
 Метилумбеллиферон 359  
 Метиновые производные 400  
 Метод  
 Ренне 75  
 Фишера — Кивенгаеля 377  
 Холлера и Хекендорна 92  
 и-Метоксифенол 425  
 Миксифор 330  
 Моноксиданты 31  
 Монохлортриазинны 263  
 Мохер 253  
 Нафталины 380, 381  
 Нафталина производные 426, 435  
 Нафталин темно-зеленый А 142  
 Нитрокрашители 421, 422, 442  
 Окраска  
 прочность к мокрым обработкам 17, 18, 27, 130, 132, 133  
 прочность к стирке 27, 133  
 прочность к трению 134  
 равномерность 289, 300  
 устойчивость к действию растворителей 314  
 Оксаметицианины 399, 401  
 N-Оксиды галогенгетероциклов 120  
 Оптбланк 330  
 Оптические отбеливатели 131  
 Основания  
 Бандровского 427, 428, 429, 432  
 Шинфа 384, 388, 389, 390, 395  
 Отбеливание  
 ацетата целлюлозы 371  
 бумаги 365  
 лоннакрилонитрила 371, 390  
 полиамидов 365, 371  
 полиэфирных волокон 365, 371, 389  
 синтетических волокон 365  
 текстильных материалов 365  
 хлопья 408  
 шерсти 366, 405  
 Отбеливающие агенты, анализ 410, 411  
 Отбеливатели  
 дисперсные флуоресцентные 389, 391, 408  
 катионные флуоресцирующие 392, 408  
 основные 409  
 оптические 408  
 субстантивные 408  
 хроматография 411  
 Палавилвайс 330  
 Палавилловый белый 329, 342  
 Печатные пасты 91, 95, 112  
 Печатание 178, 281, 286  
 Печать 306  
 текстильная 263, 296  
 Пиразолны 376  
 Пиразолоновый желтый 115

Пиразолны 432  
 Пиразолхинолины 405  
 Пиразолы 73, 379  
 Пирндазия производные 73  
 Пирндазия производные 74  
 Пиридина производные 73, 423, 426, 435  
 Пиримидина производные 76  
 Пирогаллол 421, 424  
 Пирокатехин 424, 425  
 Плюсование 278, 293, 296, 297, 306  
 Понтанин белый 2GT 345  
 Понтанинуайт 330  
 Понтанинуайт GT 346  
 Првмазин(ы) 16, 263  
 Пропаргилпроизводные 65  
 Пропионамиды 20, 25  
 Противосминаемая отделка 307  
 Процилан 17  
 Проциллиновый желтый GS 93  
 Проциллилы 291  
 Проционовый голубой HBS 18  
 Проционовый желтый M-RS 89, 260, 269, 280  
 Проционовый желтый RS 18, 294  
 Проционовый рубиновый M-BS 269, 304  
 Проционовый синий M-3GS 89, 260  
 Проционовый черный HGS 156  
 Проционовый ярко-голубой RS 18  
 Проционовый ярко-желтый H-3GS 301  
 Проционовый ярко-желтый H-4GS 301  
 Проционовый ярко-красный 5BS 18  
 Проционовый ярко-красный H3BS 18  
 Проционовый ярко-красный M-2BS 260, 269, 284, 303  
 Проционовый ярко-красный M-5BS 91, 260  
 Проционовый ярко-оранжевый M-GS 90, 259  
 Проционовый ярко-синий H-7G 314  
 Проционовый ярко-синий RS 294  
 Проционы 16, 263, 314  
 Проционы M 263, 299, 300, 306  
 Прочность к мокрым обработкам 292, 314  
 Пэйруайт 330  
 Реактоновый красный 2В 77  
 Реактоны 16, 263, 318  
 Реакция  
 Виттига — Шолькопфа 342  
 Зандмайера 339  
 Мейервейна 339, 363, 398  
 Перкина 368, 369  
 Пехмана 367, 369  
 Фриделя — Крафта 81, 102  
 Черяка — Эдхорна 19  
 Реактесы 263  
 Резорфин 440  
 Ремазол(ы) 16, 291, 316  
 Ремазоловый желтый G 18  
 Ремазоловый желтый GR 270, 271, 272  
 Ремазоловый золотисто-желтый G 316  
 Ремазоловый красно-фиолетовый R 18  
 Ремазоловый черный B 18  
 Ремазоловый ярко-желтый GL 272  
 Ремазоловый ярко-красный BB 270, 271  
 Ремазоловый ярко-оранжевый RR 270, 271  
 Ремазоловый ярко-синий 319  
 Ремазоловый ярко-синий 3Q 309  
 Ремазоловый ярко-синий R 18, 39, 271, 279, 288, 289, 309, 317  
 Ремалановый ярко-синий R 266  
 Рядюкс 339  
 Самозатухание 334  
 Сандоуайт 330  
 Солдзозол 17  
 Соллум 344, 346  
 Способность к смыванию 292  
 Степень белены 409



- Стильбен(ы)  
гетероциклические производные 353—356, 357
- Стильбен(ы)  
диаммищенные производные 343  
изомеры 382  
монозамещенные производные 338, 343
- Стильбен-4,4'-дикарбоновой кислоты производные 396
- Стильбен-4-карбоновой кислоты производные 368
- 2-Стириларилазолильные соединения 388
- 2-Стирилбеназолильные соединения 387
- 4-Стирилстильбены 341
- Структурирующие агенты 143, 145, 146, 273, 307
- Субстантивность 292, 294, 301, 333, 378
- Сульфиды А 65
- Сульфокислоты производные 124
- $\beta$ -Сульфоксипропаноамиды 22
- $N$ -( $\beta$ -Сульфоксипропан)амиды 52
- $\beta$ -Сульфоксипропанамиды сульфокислот 55
- $\beta$ -Сульфоксипропансульфонамиды 33
- $\beta$ -Сульфоксипропанамиды 51
- $\beta$ -Сульфоксипропансульфонаты 39
- 2-Сульфонилбензотриазолы 111
- Сульфонилпиримидины 86
- $\beta$ -Сульфонилпропаноамиды 23
- Сульфонилфториды 316
- Сульфониоллиловые эфиры 126
- $\beta$ -Сульфотиоэтилсульфонамиды 35
- $\beta$ -Сульфотиоэтилсульфонаты 43
- Супрамил оранжевый R 18
- Терефталевая кислота 45  
производные 394
- Триазацвинины 399
- Триазетинцивинины 399
- Тинонал 330
- Тинонал RBS 338, 339, 343, 354
- Тинонал SP 345, 346
- Тинтофен 330
- Тирозин 420
- n*-Толуиленамин 424
- 2,4-Толуиленамин 425
- Толуиленовый синий 430
- Триазин(ы) 88, 100, 102, 108, 311
- Триакрилформаль 28, 274, 275
- Триоксидерин 421
- Уайтекс 330
- Увтекс 330
- Увтекс CIA 396
- Увтекс ERN 335, 382, 391, 393
- Увтекс SIA 382
- Ультравайс 330
- Ультралин 359
- Ультрафор 330
- Ультрафор WT 405
- Ультрацелл 359
- Уравнение  
Данкверта 292  
для параллельных реакций 282  
Майер-Виндхорста и Шрауда 293
- Феназины 430
- $\beta$ -Фенил-7-аминокумарины 367
- Фенилендамин 424, 425, 427, 430
- $\beta$ -Фенилкупарины 360, 363
- 1-Фенил-3-метилпиразолон 428
- Фиброин 253
- Фиксанолы RN 313
- Фиксатор Р 275
- Фиксация красителя 132, 276, 281, 310  
вспомогательные средства 286  
выход 277, 290  
скорость 277  
степень 289, 294  
шок-метод 303
- Флуорафт 330
- Флуолафт 330
- Флуоресцентные отбеливающие агенты 30, 32, 40, 344, 345, 357
- Флуоресценция 331, 356
- Флуорофобы 336, 342
- Флуотекс 330
- Формазаны 216
- Форуафт 330
- Фотайн 330
- Фотолюминесценция 337
- Фталиевина производные 119
- Фталоцианины 231, 236
- 2-Фторбензотриазолы 111
- Фторпиримидины 87
- Фторциклобутанкарбоксамиды 26
- Фумаровой кислоты производные 392
- Хакол 330
- Хелаты 441
- Хиназолина производные 118
- Хиноксалина производные 113—118
- Хинолина производные 113, 423, 427, 436
- Хлопок 250, 280, 284, 285, 334
- Хлорангидрид пролиловой кислоты 32
- Хлорантинный прочный синий 8G 93
- $\beta$ -Хлорвинилсульфонамиды 36
- Хлорпиримидины 76, 78, 80, 263
- Хлортриазиниламинопроизводные 96
- Хосталюкс 330
- Целлюлоза 245, 250, 274
- Цианурфторид 100
- Цианурхлорид производные 406
- Цинбакроновый морской синий RE 278, 298
- Цинбакроновый синий 3G 309
- Цинбакроновый ярко-желтый 3G 315
- Цинбакроны 16, 263, 314
- Циклоалканкарбоксамиды 26
- Черный анилин 306
- Чикаго-кислота 203
- Шелк 253
- Шерсть 256, 257, 288, 294, 318, 334
- Щелочные пасты 77, 90, 91, 95
- Эгализаторы 290
- Элизан 17
- Элизановый ярко-красный В 119
- Эскулетин 359
- Эскулин 359
- Этансульфонамиды 33
- Этиламин сульфокислот  $\beta$ -замещенные 53
- Этиламина  $\beta$ -замещенные производные 60, 51
- Этиламина производные 58
- Этилсульфонамиды  $\beta$ -замещенные 67
- Этилсульфонаты  $\beta$ -замещенные 37, 64